

# **Katalysatorentwicklung für die anodische Oxidation von Methanol und CO-haltigem Wasserstoff in Membranbrennstoffzellen**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

eingereicht von

Dipl.-Ing. Michael Götz  
aus Wertheim

Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Wendt
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. Martin
Tag der Einreichung:	19. April 2000
Tag der mündlichen Prüfung:	05. Juni 2000

Darmstadt 2000

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Wendt am Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit von Februar 1996 bis April 2000 angefertigt.

Mein Dank gilt zuvorderst Herrn Prof. Dr. H. Wendt für seine Unterstützung und zahlreiche wertvolle Anregungen und Diskussionen während meiner Arbeit.

Frau Ch. Roth, Frau N. Martz, Herrn Dr. G. Miehe und Herrn Prof. Dr. H. Fuess möchte ich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit bei der Charakterisierung der Katalysatoren danken.

Weiterhin möchte ich Herrn S. Hofmann vom Institut für anorganische Chemie der TU Darmstadt für die Herstellung des Rhodiumtetraphenylporphins danken.

Den Herren B. Krause und G. Vogel sei für die Durchführung einiger Experimente gedankt.

## **Inhalt**

<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>9</b>
2.1. Thermodynamik der Brennstoffzellenreaktionen .....	9
2.1.2. Elektrodenüberspannungen.....	11
2.1.2.1. Die Aktivierungsüberspannung.....	11
2.1.2.2. Die Konzentrationsüberspannung .....	12
2.1.2.3. Der Ohmsche Spannungsabfall.....	13
2.1.3. Die Leistungsdichte der Brennstoffzelle .....	13
2.2. Elektrokatalyse der Brennstoffzellenreaktionen .....	14
2.2.1. Kathodische Sauerstoffreduktion .....	14
2.2.1.1. Kathodische Sauerstoffreduktion an Platin .....	14
2.2.1.2. Alternative Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion .....	16
2.2.2. Anodische Wasserstoffoxidation an Platin .....	17
2.2.3. Oxidation von CO-haltigem Wasserstoff an Platin .....	20
2.2.4. Der Einfluß von CO <sub>2</sub> .....	22
2.2.5. Anodische Methanoloxidation an Platin .....	23
2.2.6. Einfluß von Morphologie und Zusammensetzung auf die Aktivität der Elektrokatalysatoren .....	25
2.2.6.1. Einfluß der Partikelgröße auf die spezifische Aktivität der Elektrokatalysatoren .....	25
2.2.6.2. Einfluß von Cokatalysatoren auf die Aktivität von Platin für die Oxidation von CO-haltigem H <sub>2</sub> und Methanol.....	27
2.2.6.3. Anmerkungen zur Bewertung der Literaturdaten .....	30
2.2.6.4. Aktivität und Wirkungsweise der einzelnen Cokatalysatoren	31
2.3. Polymerelektrolyten für Membranbrennstoffzellen .....	49
<b>3. Aufgabenstellung .....</b>	<b>52</b>
<b>4. Methodisches.....</b>	<b>53</b>
4.1. Herstellverfahren für Katalysatoren für Membranbrennstoffzellen .....	53
4.2. Anmerkungen zur morphologischen Charakterisierung der Elektrokatalysatoren .....	56
4.2.1. Röntgendiffraktometrie (XRD).....	57
4.2.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	57
4.2.3. Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) .....	57
4.2.4. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) .....	58
4.2.5. Röntgenabsorptionsmethoden (XAS) .....	58
4.3. Anmerkungen zu den Messungen in Einzelzellen.....	59
4.4. Anmerkungen zu den Messungen an Glaskohlenstoffelektroden .....	60
4.5. Anmerkungen zur Auswahl der Cokatalysatoren .....	64
<b>5. Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>67</b>
5.1. Die Morphologie der hergestellten Katalysatoren .....	67
5.1.1. Morphologie der polymetallischen Katalysatoren .....	67
5.1.2. Morphologie der komplexhaltigen Katalysatoren.....	69
5.2. Die Elektrokatalytische Aktivität der Katalysatoren .....	73

5.2.1. Die Aktivität von Platinkatalysatoren .....	73
5.2.1.1. Anodische Oxidation von H <sub>2</sub> /CO-Mischungen an Pt-Katalysatoren .....	73
5.2.1.2. Anodische Oxidation von Methanol an Pt-Katalysatoren .....	75
5.2.2. Die Aktivität binärer Katalysatorsysteme .....	77
5.2.2.1. Das System Pt/Ru .....	77
5.2.2.2. Das System Pt/Sn .....	80
5.2.2.3. Das System Pt/Ni .....	86
5.2.2.4. Das System Pt/Mo .....	89
5.2.2.5. Das System Pt/V .....	94
5.2.2.6. Das System Pt/Pd .....	98
5.2.3. Die Aktivität ternärer Katalysatorsysteme .....	101
5.2.3.1. Das System Pt/Ru/Sn .....	101
5.2.3.2. Das System Pt/Ru/Mo .....	106
5.2.3.3. Das System Pt/Ru/W .....	110
5.2.4. Versuch zur Aussagekraft potentiodynamischer Messungen .....	120
5.2.5. Zusammenfassung der Ergebnisse mit polymetallischen Katalysatorsystemen .....	122
5.2.5.1. Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse der polymetallischen Katalysatoren .....	122
5.2.5.2. Diskussion der Ergebnisse der polymetallischen Katalysatoren .....	126
5.2.6. Die Aktivität der komplexhaltigen Katalysatoren .....	131
5.2.6.1. Nickelphthalocyanintetrasulfonsäure (NiPcTSA) als Cokatalysator .....	132
5.2.6.2. Cobaltphthalocyanin (CoPc) als Cokatalysator .....	136
5.2.6.3. Sulfoniertes Rhodiumtetraphenylporphyrin (RhTTPP-S) als Cokatalysator .....	139
5.2.6.4. Die Cokatalysatoren Eisenphthalocyanin (FePc), Vanadylphthalocyanin (VOPc) und Manganphthalocyaninchlorid (MnPcCl) .....	142
5.2.7. Zusammenfassung der Ergebnisse mit komplexhaltigen Katalysatoren .....	146
5.2.7.1. Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse mit komplexhaltigen Katalysatoren .....	146
5.2.7.2. Diskussion der Ergebnisse mit komplexhaltigen Katalysatoren .....	148
5.3. Ausblick .....	152
<b>6. Experimentelles .....</b>	<b>153</b>
6.1. Herstellung der Katalysatoren .....	153
6.1.1. Herstellung der polymetallischen Katalysatoren nach Bönemann .....	153
6.1.2. Herstellung der komplexhaltigen Katalysatoren .....	156
6.2. Elektrochemische Charakterisierung der Katalysatoren .....	157
6.2.1. Messungen zur Methanoxidation in Halbzellen .....	157
6.2.1.1. Herstellung der katalysatorbeschichteten Glaskohlenstoffelektroden .....	157
6.2.1.2. Aufbau der Halbzelle zur Vermessung der katalysierten Glaskohlenstoff (GC)-Elektroden .....	157
6.2.1.3. Aufnahme der Strom / Potential-Kurven der katalysierten Glaskohlenstoff (GC)-Elektroden .....	159
6.2.1.4. Herstellung der Nafionlösung für die Beschichtung der GC Elektroden .....	159
6.2.2. Messungen zur H <sub>2</sub> /CO- und Methanoxidation in Einzelzellen .....	160
6.2.2.1. Herstellung von Elektrode-Membran-Elektrode-Einheiten .....	160
6.2.2.1. Aufbau der Teststände und Betrieb der Zellen .....	161
<b>Literatur .....</b>	<b>165</b>

### **Zusammenfassung**

Beim Betrieb von Membranbrennstoffzellen (PEMFCs) mit CO-haltigem Wasserstoff oder Methanol werden im Vergleich zum Wasserstoffbetrieb deutlich geringere Leistungsdichten erreicht. Grund hierfür ist die Belegung des Platin-Anodenkatalysators mit  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , welches durch Adsorption aus der Gasphase bzw. durch Dehydrogenierung von Methanol entsteht. Die Beseitigung des  $\text{CO}_{\text{ads}}$  kann bei den Betriebstemperaturen der Membranbrennstoffzelle nur oxidativ erfolgen und findet an massivem Platin erst ab einem Potential von ca. + 700 mV vs. NHE statt, wenn durch Reaktion mit Wasser sauerstoffhaltige Adsorbate gebildet werden. Durch Legieren des Platins mit unedleren Metallen, d.h. mit Metallen, die bei kathodischeren Potentialen als Platin Oberflächenoxide bilden, kann eine deutlich reduzierte Überspannung der CO- bzw. Methanoxidation erreicht werden, die sich in einer höheren Leistungsdichte der Brennstoffzelle äußert. Als bislang aktivstes System wird ein Pt/Ru-Katalysator angesehen, bei dem das molare Verhältnis Pt/Ru 1/1 beträgt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden auf der Basis von Literaturdaten sowie der Lage der Gleichgewichtspotentiale entsprechender Redoxpaare die Elemente Sn, Mo, Pd, Ni, V, Mo, W ausgewählt und auf ihre cokatalytische Aktivität für die anodische Oxidation von CO-haltigem  $\text{H}_2$  und Methanol an Platin untersucht.

Zu diesem Zweck werden mittels der Kolloidmethode nach Bönemann, die sich für die Synthese von nanodispersen Legierungen eignet, binäre und ternäre, rußgeträgerte Katalysatorsysteme, die eine Partikelgröße von ca. 2 nm aufweisen, hergestellt. Hintergrund der Verwendung von ternären Katalysatoren - diese enthalten die Elemente Pt, Ru und einen der Cokatalysatoren W, Mo oder Sn - ist die Idee, daß sich, sofern die cokatalytischen Aktivitäten von Ruthenium und dem zweiten Cokatalysator additiv sind, möglicherweise aktivere Systeme als das System Pt/Ru, welches den Stand der Technik repräsentiert, erzielen lassen.

Unter Verwendung dieser Katalysatoren werden PEMFC-Einzelzellen nach einem Sprühverfahren hergestellt und für eine Versuchsdauer von wenigstens 20 Tagen mit  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}$  bzw. Methanol betrieben. Die in der jeweiligen Betriebsweise gemessenen Stromspannungskurven dienen zur Beurteilung der Katalysatoraktivität.

Parallel zu den Messungen in Einzelzellen wird eine Methode zur raschen Bestimmung der Katalysatoraktivität für die anodische Methanoxidation mittels Kurzzeitmessungen in Halbzellen etabliert und durch Vergleich der Ergebnisse mit den Daten aus Messungen in Einzelzellen im Hinblick auf ihre Eignung zum Katalysatorscreening beurteilt.

Aus den Einzelzellmessungen werden für die Elemente Ru, W, Mo, Ni und Sn kokatalytische Aktivitäten für die Oxidation von  $\text{H}_2/150 \text{ ppm CO}$ , gefunden, während die Elemente Ru, Ni, Mo und W für die anodische Methanoxidation an Pt kokatalytisch aktiv sind. In beiden Betriebsweisen besitzt ein Pt/Ru/W-Katalysator die höchste Aktivität, welche deutlich über der eines kommerziellen Pt/Ru-Katalysators liegt.

Aus den Kurzzeitmessungen in Halbzellen werden für die Elemente Ru, Mo, Sn und W kokatalytische Aktivitäten für die Methanoxidation gefunden. Die teilweise widersprüchlichen Ergebnisse der beiden Meßmethoden lassen für die Kurzzeitmeßmethode in der Halbzelle nur eine begrenzte Eignung für das Katalysatorscreening erkennen, wobei der Grund für die Differenzen vermutlich darin zu suchen ist, daß es während des mehrere Wochen dauernden Betriebs der Brennstoffzellen zu Veränderungen am Katalysator kommt und damit einhergehend eine Steigerung oder Erniedrigung der elektrokatalytischen Aktivität auftritt.

Neben den polymetallischen Katalysatoren werden macrocyclische Übergangsmetallkomplexe - Phthalocyanine und Porphyrine, für die z.T. eine elektrokatalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion bekannt ist - auf ihre kokatalytische Aktivität für die CO- und Methanoxidation an Platin hin untersucht. Die Herstellung dieser Katalysatorsysteme erfolgt durch Imprägnierung eines kommerziell erhältlichen, rußgetragerten Platinkatalysators mit Lösungen der entsprechenden Komplexe und einer nachfolgenden Pyrolyse des Komplexes. Bei der elektrochemischen Charakterisierung der Katalysatoren wird analog wie bei den polymetallischen Systeme vorgegangen. Für die Oxidation von CO-haltigem Wasserstoff werden für Rhodiumtetraphenylporphin, Cobaltphthalocyanin und Nickelphthalocyanintetrasulfonsäure kokatalytische Aktivitäten gefunden, für die Methanoxidation in Einzelzellen zeigen die Komplexe Nickelphthalocyanintetrasulfonsäure und Cobaltphthalocyanin kokatalytische Aktivitäten, während in Halbzellenmessungen für Cobaltphthalocyanin, Rhodiumtetraphenylporphin und Nickelphthalocyanintetrasulfonsäure kokatalytische Aktivitäten gefunden werden.

## ***Zusammenfassung***

---

Auch hier ist die Abweichung der Ergebnisse aus Einzelzellmessungen und Halbzellenmessungen höchstwahrscheinlich durch eine Veränderung des Katalysators im Zellbetrieb begründet.

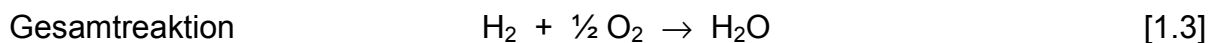
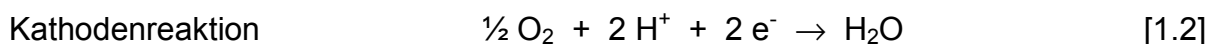
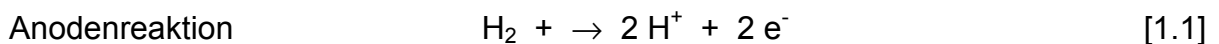
Insgesamt sind die durch die Komplexe erreichten Verbesserungen der Katalysatoraktivität deutlich geringer als dies bei der Verwendung von metallischen Cokatalysatoren beobachtet wird, wobei bei den polymetallischen Katalysatoren durch eine weitere Optimierung von Zusammensetzung und Nanomorphologie höchstwahrscheinlich noch weitergehende Verbesserungen der Aktivität erreicht werden können.

## 1. Einleitung

In Anbetracht zunehmender Umweltverschmutzung und Klimaveränderung durch anthropogene Emission von Luftschadstoffen besteht Bedarf nach neue Techniken der Energieerzeugung aus fossilen und erneuerbaren Brennstoffen. Hierbei muß vor allem auf hohe Systemwirkungsgrade und niedrige Schadstoffemissionen geachtet werden. Diese Anforderungen werden von Brennstoffzellen in idealer Weise erfüllt.

Eine Brennstoffzelle ist eine Einheit zur elektrochemischen Verstromung von Brennstoffen, wobei im Unterschied zu den als Batterien bekannten galvanischen Elementen eine kontinuierliche Zu- und Abfuhr von Reaktanden und Reaktionsprodukten erfolgt und somit ein kontinuierlicher Betrieb möglich ist. Brennstoffzellen bestehen aus zwei Elektroden - Anode und Kathode - die durch einen Elektrolyten elektronisch gegeneinander isoliert sind, wobei der Elektrolyt eine ionische Leitfähigkeit für ein Reaktionsprodukt der Anoden- oder Kathodenreaktion aufweisen muß.

Für eine Brennstoffzelle mit saurem Elektrolyten und Wasserstoff als Brenngas laufen folgende Teilreaktionen ab:



Die freiwerdenden Elektronen fließen über einen äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode, wobei elektrische Arbeit verrichtet werden kann. Die an der Anode erzeugten Protonen gelangen über den Elektrolyten zur Kathode, wo sie gemäß Gl. [1.2] weiterreagieren.

Der theoretische Wirkungsgrad  $\eta_{\text{th}}$  einer elektrochemisch ablaufenden Reaktion und damit der theoretische Wirkungsgrad  $\eta_{\text{th}}$  einer Brennstoffzelle ist gemäß Gl. [1.4] als Quotient aus der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G_R$  und der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  definiert.



$$\eta_{\text{th.,elektrochemisch}} = \frac{\Delta G_R}{\Delta H_R} \quad [1.4]$$

Bei Wärmekraftmaschinen, die auf der Basis des Carnot-Prozesses arbeiten, ist der Wirkungsgrad  $\eta_{\text{th.}}$  gemäß Gl. [1.5] definiert.

$$\eta_{\text{th.,Carnot}} = 1 - \frac{T_u}{T_o} \quad [1.5]$$

Hierbei ist  $T_u$  die untere,  $T_o$  die obere Temperatur des Carnotschen Kreisprozesses. Abb. 1.1 zeigt eine Gegenüberstellung der theoretischen Wirkungsgrade einer Brennstoffzelle im Wasserstoffbetrieb und eines Carnot-Prozesses mit  $T_u = 100^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

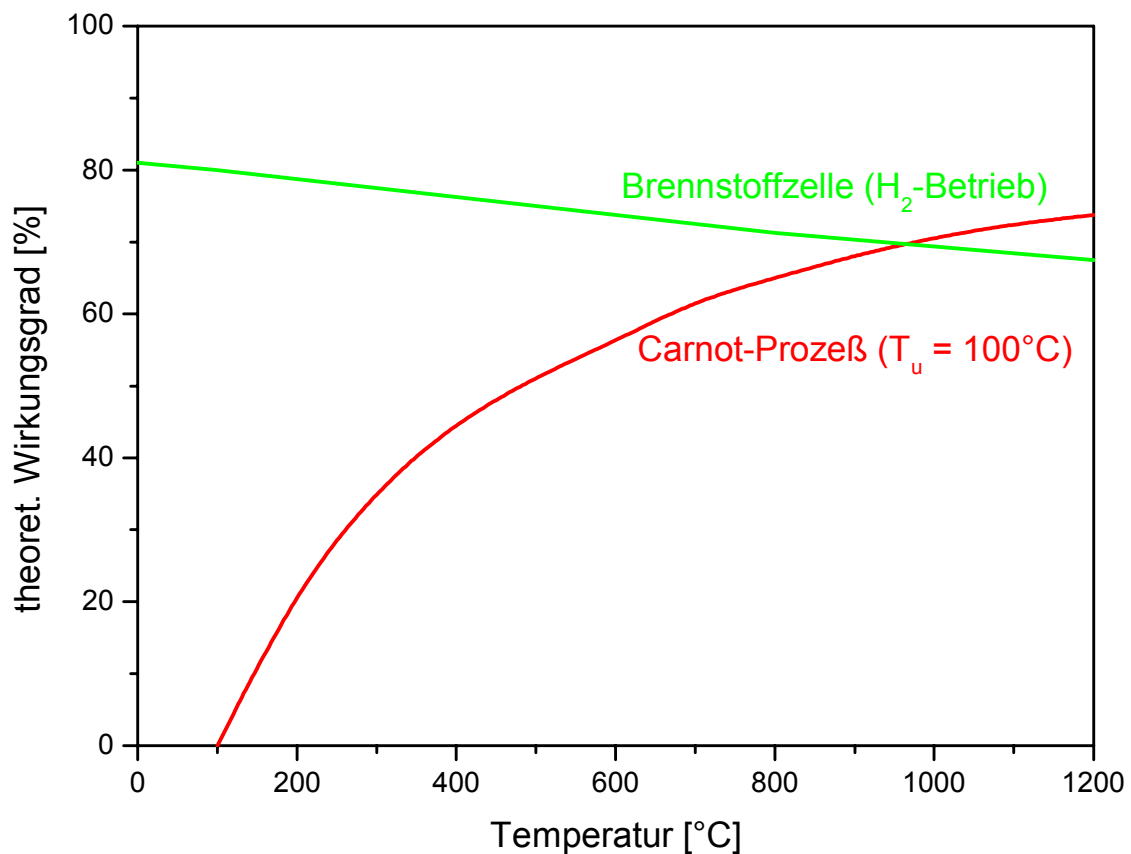


Abb. 1.1: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der theoretischen Wirkungsgrade  $\eta$  von Carnot-Prozeß ( $T_u = 100^\circ\text{C}$ ) und H<sub>2</sub>-betriebener Brennstoffzelle.

Da der elektrochemische Wirkungsgrad mit sinkender Temperatur leicht ansteigt, während der Carnot-Wirkungsgrad stark abnimmt, sind Brennstoffzellen insbesondere für Anwendungen bei relativ niedrigen Temperaturen attraktiv.

Brennstoffzellensysteme, die bei Temperaturen von bis zu 100 °C arbeiten sind die Membranbrennstoffzelle (engl. **Polymer Electrolyte Fuel Cell**, kurz PEMFC) und die alkalische Brennstoffzelle (engl. **Alkaline Fuel Cell**, kurz AFC).

Bei einer Temperatur von ca. 200°C arbeitet die Phosphorsaure Brennstoffzelle (**Phosphoric Acid Fuel Cell**, PAFC), während die Hochtemperatursysteme Karbonatschmelzenbrennstoffzelle (**Molten Carbonate Fuel Cell**, MCFC) und Oxidkeramische Brennstoffzelle (**Solid Oxide Fuel Cell**, SOFC) bei deutlich höheren Temperaturen von 700 bis 1000°C arbeiten.

Die verschiedenen Brennstoffzellentypen, ihre Arbeitstemperatur und Elektrolyten sind in Tab. 1.1 aufgelistet.

<b>Zellentyp</b>	<b>Arbeitstemperatur [°C]</b>	<b>Elektrolyt</b>
Alkalische Brennstoffzelle (AFC)	60-90	Kalilauge
Membranbrennstoffzelle (PEMFC)	70-95	Polymermembran
Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC)	160-200	Phosphorsäure
Carbonatschmelzenbrennstoffzelle (MCFC)	650-700	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Eutektikum
Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)	800-900	Yttrium-dotiertes Zirkondioxid

Tab. 1.1: Typen, Arbeitstemperaturen und Elektrolyten der verschiedenen Brennstoffzellentypen

Seit Mitte der 90er Jahre wird intensiv an der Entwicklung brennstoffzellengetriebener Kraftfahrzeuge gearbeitet. Prinzipiell kommen wegen der relativ langen Aufheizzeiten der anderen Systeme dafür nur die Niedertemperaturzellen in Frage, wobei die alkalische Brennstoffzelle nur mit reinstem Wasserstoff und Sauerstoff betrieben werden kann und daher nicht in Frage kommt. Der Betrieb mit Luft als Kathodengas bzw. CO- oder CO<sub>2</sub>-haltigem Reformatgas führt bei diesem Zelltyp zur Carbonatbildung im Elektrolyten KOH und damit zu einer Erhöhung des Elektrolytwiderstands.

Die Membranbrennstoffzelle hingegen kann aufgrund ihres sauren Elektrolyten problemlos mit Luft als Oxidans betrieben werden und erreicht zudem relativ hohe Leistungsdichten, so daß dieses System für Elektrofahrzeuge favorisiert wird.

Bei diesem Zelltyp dient eine in gequollenem Zustand protonenleitende Polymermembran als Elektrolyt, auf der die sehr dünnen Elektroden, die nanodisperse Edelmetallkatalysatoren enthalten, aufgebracht werden. Ein solcher Verbund aus Membran und Elektroden wird als Membrane-Electrode-Assembly, kurz MEA, bezeichnet. Da einzelne MEAs nur eine relativ geringe Leistung erzeugen und je nach Stromfluß Zellspannungen von ca. 0,7 V liefern, werden sie normalerweise in größerer Anzahl über Bipolarplatten elektrisch in Reihe geschaltet und zu Stapeln, den sog. Stacks, zusammengefaßt. Eine Prinzipskizze eines Ausschnitts aus einem solchen Stack ist in Abb. 1.2 dargestellt.

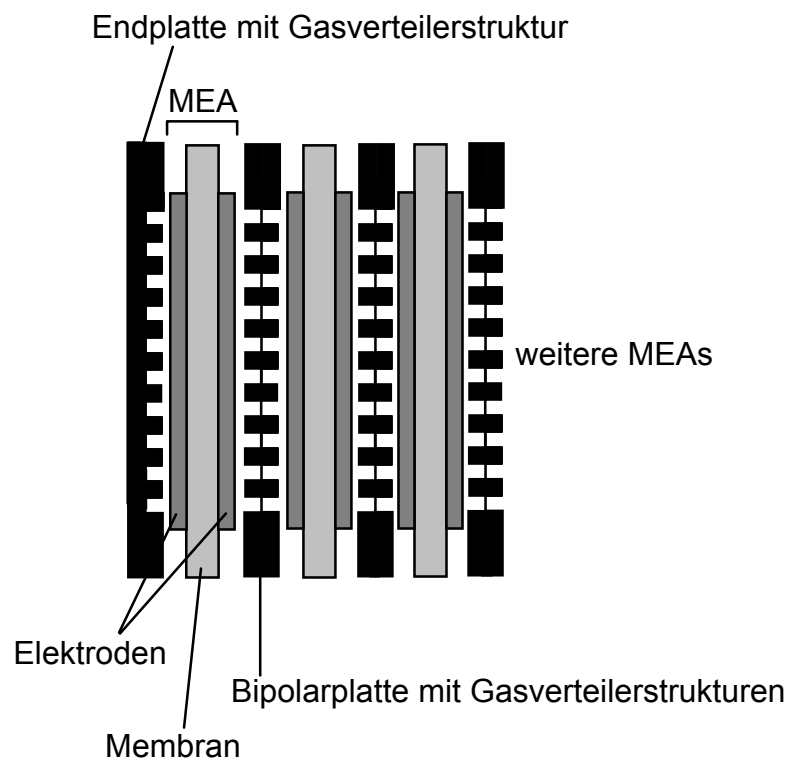


Abb. 1.2: Prinzipskizze eines Ausschnitts aus einem Brennstoffzellenstack.

Die Bipolarplatten sorgen durch Gasverteilerstrukturen für eine homogene Verteilung der Reaktionsgase auf den Elektroden, für eine gasdichte Trennung von Anodenraum und Kathodenraum und kontaktieren die einzelnen MEAs elektronisch untereinander. Über die Endplatten erfolgt die Stromabnahme des Stacks.

Im Betrieb mit Wasserstoff als Brenngas laufen in einer PEMFC lediglich die Reaktionen 1.1 bis 1.3 ab, wobei Platin bzw. platinhaltige Legierungen als Elektrokatalysatoren für Anoden- und Kathodenreaktion verwendet werden. Einziges Reaktionsprodukt ist bei dieser Betriebsweise Wasser; mit optimierten Elektrodenstrukturen können in praktisch angewendeten Stacks Leistungsdichten von bis zu  $0,2 \text{ kW kg}^{-1}$  sowie Wirkungsgrade von bis zu 80 % erreicht werden [1]. Die Mitführung des Wasserstoffs an Bord des Fahrzeugs kann als komprimiertes Gas, als verflüssigter, tiefkalter Wasserstoff oder in Metallhydridspeichern erfolgen. Wenngleich wasserstoffbetriebene Brennstoffzellenfahrzeuge zu Demonstrationszwecken oder für Nischenanwendungen, wie z.B. als Fahrzeugflotte auf dem Münchener Flughafen, durchaus ihre Berechtigung haben, ist der Brennstoff Wasserstoff für eine Anwendung im großen Stil aus Gründen der Handhabung sowie aus Kostengründen nicht einsetzbar.

In Tab. 1.2 sind die zur Aufnahme eines Energieäquivalents von 50 l Benzin benötigten Tankvolumina und –massen für verschiedene Brennstoffe aufgeführt.

<b>Energieträger</b>	<b>Tankvolumen [l]</b>	<b>Tankmasse incl. Treibstoff [kg]</b>
Benzin	61	42
Diesel	54	42
Ethanol	84	71
Methanol	116	95
Flüssiggas	84	67
Flüssigwasserstoff	312	73
hydridgespeicherter Wasserstoff	360	940
komprimierter Wasserstoff	835	400

Tab. 1.2: Auflistung der Tankvolumina und -Massen (Tank incl. Treibstoff), die für ein Energieäquivalent von 50 l Benzin benötigt werden [2].

Die Probleme der Verwendung von Wasserstoff als Brenngas liegen zum einen in den relativ hohen Kosten, die zu seiner Erzeugung aufgewendet werden müssen, zum anderen in der problematischen Handhabung dieses gasförmigen Brennstoffs.

Komprimierter Wasserstoff weist nur eine relativ geringe Energiedichte auf und benötigt zudem aufwendige Drucktanks. Die Verwendung von tiefkaltem Flüssigwasserstoff bringt die Notwendigkeit aufwendig isolierter Tanks mit sich; weiterhin muß zur Verflüssigung von Wasserstoff bereits ca. 30 % seines Energieinhalts aufgewendet werden; zudem kommt es im Tank zu Verdunstungsverlusten von ca. 1% pro Tag. Die Verwendung von Metallhydriden als Speichermedium für Wasserstoff wird heute nicht mehr für Fahrzeugtanks in Betracht gezogen, da die massenspezifische Wasserstoffaufnahme der Hydride für einen Einsatz in Kraftfahrzeugen viel zu gering ist und daraus unvermeidbar hohe Gewichte der Tanks resultieren, wie aus Tab. 1.2 zu sehen ist.

Zudem muß bei der Betrachtung von Wasserstoff als Treibstoff für Brennstoffzellenfahrzeuge beachtet werden, daß in jedem Fall der Aufbau einer neuen Infrastruktur für komprimierten bzw. flüssigen Wasserstoff benötigt würde und diese mit erheblichen Investitionen verbunden wäre.

Aus diesen Gründen sind die Automobilhersteller dazu übergegangen, zunächst als Demonstrationsprojekte Brennstoffzellenfahrzeuge zu fertigen, bei denen an Bord des Fahrzeugs durch Reformierung eines flüssigen Brennstoffs wie Methanol oder Benzin ein wasserstoffreiches Synthesegas erzeugt und zum Betrieb der Zelle genutzt wird; diese Technik wird bei Verwendung von Methanol als Primärbrennstoff als Indirekte Methanol-Brennstoffzelle (engl. Indirect **M**ethanol **F**uel **C**ell, kurz IMFC) bezeichnet.

Bei der Reformierung wird zunächst ein Gas, welches mehrere Prozent CO enthält, erzeugt. Da CO die verwendeten Anodenkatalysatoren sehr effektiv zu vergiften vermag (vgl. Kap. 2.2.3.), bedarf es der Konvertierung, bei der der CO-Gehalt bis auf etwa 0,5 % gesenkt wird. Da CO auch in dieser geringen Konzentration den Anodenkatalysator vergiftet, bedarf es eines weiteren Schritts, in dem der CO-Gehalt durch Zugabe von Sauerstoff an einem Katalysator - meist wird nanodisperses Platin auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  oder Gold auf  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  verwendet [3] - durch heterogen-katalytische Oxidation auf einen Gehalt von weniger als 100 ppm herabgesetzt wird. Diese Reaktion wird auch als **P**referential **O**xidation von CO, kurz PROX, bezeichnet. Neben CO wird in diesem Schritt ein geringer Teil des Wasserstoffs mit oxidiert.

In Abb. 1.3: ist ein Schema der Methanolumsetzung mit den zugehörigen Reaktionen dargestellt.

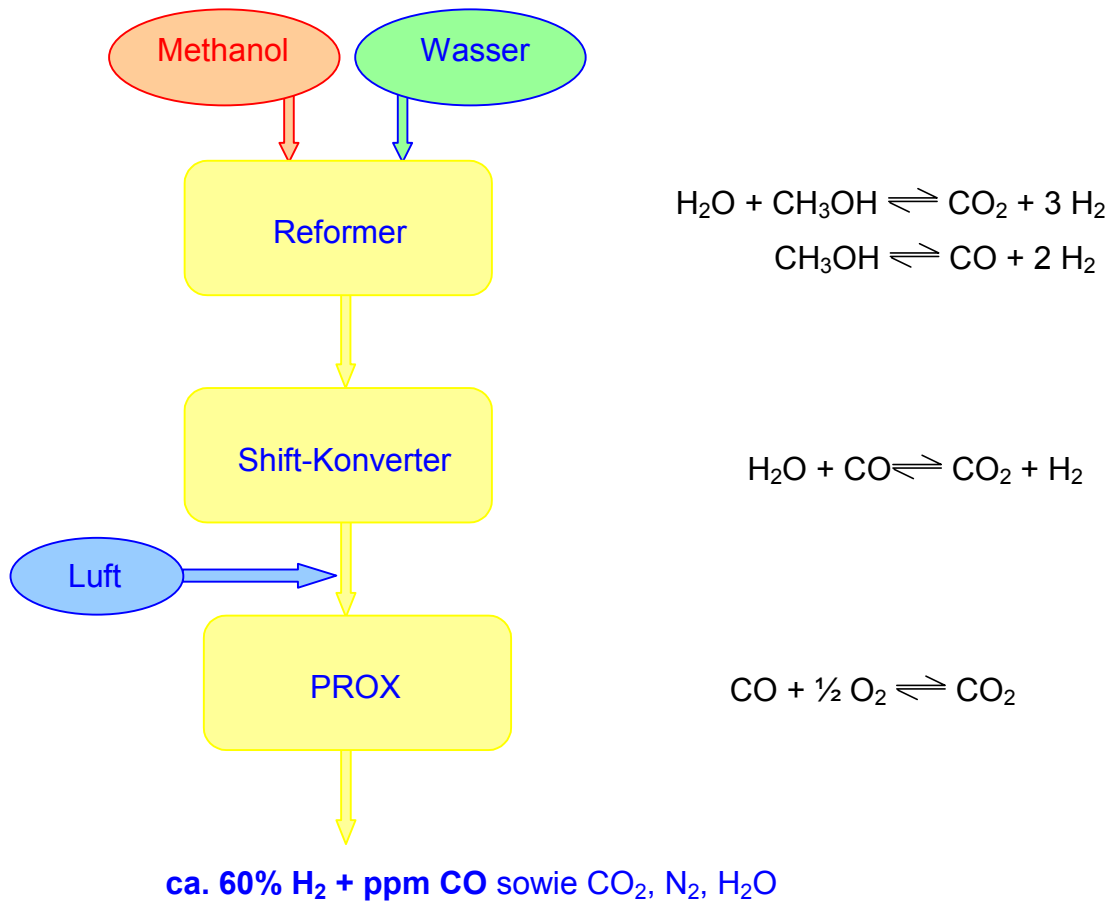


Abb. 1.3: Schematische Darstellung der Reaktionen bei der Erzeugung von wasserstoffreichem Brenngas aus Methanol .

Mit dieser Technik wurden von verschiedenen Automobilherstellern bereits eine Anzahl von Versuchsfahrzeugen gebaut und getestet.

Mit dem von DaimlerChrysler entwickelten Necar 3, welches nach dem beschriebenen Prinzip auf der Basis von Methanol arbeitet, wird ein Gesamtwirkungsgrad des Fahrzeugs von 36 % erreicht [1], wohingegen mit Ottomotoren ausgestattete Fahrzeuge lediglich Wirkungsgrade von etwa 21 % erreichen [4].

Weitere Vorteile dieser IMFC gegenüber wasserstoffbetriebenen Systemen sind die durch die höhere Energiedichte des Methanols bedingt größere Reichweite der Fahrzeuge, der erheblich geringere Preis des Methanols sowie die Möglichkeit der

einfachen Betankung des Fahrzeugs mit diesem flüssigen Energieträger. Trotz der relativ komplexen Systemtechnik ist ein solches System in der Lage, innerhalb von 2 s 90 % seiner elektrischen Maximalleistung bereitzustellen [1].

Nachteilig bei diesem Konzept sind die relativ aufwendige und teure Systemtechnik, die zur Wasserstofferzeugung benötigt wird, sowie die Anwesenheit von CO im ppm-Bereich im Brenngas, welches selbst in dieser geringen Konzentration zu einer erheblichen Vergiftung des Anodenkatalysators führt.

Ein alternatives Konzept, ist die Direktmethanolbrennstoffzelle (engl. **D**irect **M**ethanol **F**uel **C**ell, kurz DMFC), bei der eine wäßrige Methanollösung direkt in flüssigem oder gasförmigem Zustand in die Zelle eingebracht und dort gemäß Gl. 1.6 anodisch oxidiert wird.



Von der Systemtechnik her liegt dieses System gegenüber der IMFC klar im Vorteil, da neben der Zelle nur ein Minimum an zusätzlichem apparativen Aufwand erforderlich ist. Allerdings läuft die anodische Methanoloxidation auch an den derzeit besten Anodenkatalysatoren bei den Temperaturen der PEMFC nur mit relativ hohen anodischen Überspannungen ab, so daß mit dieser Technik geringere Leistungsdichten als mit reformatbetriebenen Zellen erreicht werden. Durch neuartige Katalysatoren sowie einen Elektrolyten, der eine Erhöhung der Betriebstemperatur bis auf 120 bis 150°C erlauben würde, könnten diese Probleme durch thermische Aktivierung der Anodenreaktion wahrscheinlich gelöst werden, so daß die DMFC nach wie vor eine sehr vielversprechende Alternative zur IMFC und zu wasserstoffbetriebenen Systemen darstellt.

Neben Methanol wurden eine Reihe von Brennstoffen zur direkten anodischen Oxidation in Membranbrennstoffzellen untersucht, wie z.B. Dimethylether [5], Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol [6], Ameisensäure, Formaldehyd und einige weitere, wobei z. Zt. jedoch keinem dieser Brennstoffe vergleichbare Chancen wie Methanol eingeräumt werden.

Auch wenn wasserstoff- und reformatverstromende Membranbrennstoffzellen technisch bereits relativ ausgereift sind, sind die Kosten für diese Systeme momentan noch erheblich zu hoch um mit dem Ottomotor konkurrenzfähig zu sein.

Wie sich die Materialkosten auf die verschiedenen Komponenten der PEMFC verteilen ist in Tab 1.3. dargestellt.

Material	Masse [kg kW <sup>-1</sup> ]	Kosten [\$ kW <sup>-1</sup> ]
Membran	0,025	120
Elektrode	0,082	31,16
Katalysator	0,016	243,2
Bipolare Platte	3,3	825
Endplatten	0,12	0,24
Kunststoffrahmen	0,105	0,105
Gesamt	3,648	1219,705

Tab. 1.3: Massen und Preise der Hauptkomponenten eines Brennstoffzellenstacks; Stand: 1998 [7].

Nach Ekdunge et al. [7] belaufen sich die Materialkosten eines Brennstoffzellenstacks auf ca. 1200 \$ kW<sup>-1</sup>, während als Gesamtkosten 5000 \$ kW<sup>-1</sup> angesetzt werden. Man geht jedoch davon aus, daß dieser Preis mit einer Massenfertigung der Komponenten, insbesondere durch Verbilligung der bipolaren Platten, der Membran und der Elektroden, auf einen Bruchteil dieses Wertes sinken wird.

## **2. Theoretische Grundlagen**

### **2.1. Thermodynamik der Brennstoffzellenreaktionen**

Die reversible Zellspannung  $U^0$  einer Brennstoffzelle ergibt sich aus der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G_r$ , der Anzahl der pro Formelumsatz übertragenen Elektronen  $v_e$  und der Faradaykonstanten  $F$  gemäß Gleichung 2.1.

$$U^0 = \frac{-\Delta G_R}{v_e F} \quad [2.1]$$



Tabelle 2.1 faßt die thermodynamischen Daten der Brennstoffzellenreaktionen von PEMFC und DMFC zusammen. [9], [10]

	$\Delta H_R$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G_R$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$U^0$ (25°C) [V]	$\nu_e$
Wasserstoff	-285,9	-237,5	1,23	2
Methanol	-726	-707,9	1,15	6

Tabelle 2.1: Thermodynamische Daten für die Wasserstoff- und Methanolveroxidation nach [9], [10].

Durch Einsetzen der Werte von  $\Delta G_R$  in Gleichung 2.1 ergeben sich für die PEMFC eine reversible Zellspannung von 1,23 V, für die DMFC ergibt sich eine reversible Zellspannung von 1,22 V. Der theoretische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle läßt sich nach Gleichung 1.4 berechnen; für den Wasserstoff- bzw. Methanolbetrieb ergeben sich theoretische Wirkungsgrade von 83 % bzw. 98 %.

Konzentrations- und Partialdruckabhängigkeit der Gleichgewichtszellspannung  $U_0$  werden durch die generalisierte Nernst-Gleichung gegeben

$$U_0 = U^0 + \frac{RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}}{\nu_e F} \quad [2.2]$$

Für die PEMFC im Wasserstoffbetrieb ergibt sich demnach gemäß Gleichungen 2.2 und 1.3

$$U_0 = U^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O, Kathode}} \quad [2.3]$$

Für die DMFC mit flüssiger Brennstoffzufuhr ergibt sich gemäß den Gleichungen 2.2 und 1.6

$$U_0 = U^0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{CH_3OH} p_{O_2}^{3/2} a_{H_2O, Anode}^7}{p_{CO_2} p_{H_2O, Kathode}^9} \quad [2.4]$$

für die DMFC mit gasförmiger Brennstoffzufuhr

$$U_0 = U^0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{O}_2}^{3/2} p_{\text{H}_2\text{O}, \text{Anode}}^7}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}, \text{Kathode}}^9} \quad [2.5]$$

### **2.1.2. Elektrodenüberspannungen**

Die Zellspannung  $U$  ist mit der Gleichgewichtszellspannung durch Gleichung 2.6 verknüpft

$$U = U_0 - \eta_A - |\eta_K| - IR \quad [2.6]$$

Hierbei ist  $\eta_A$  die Überspannung der Anode,  $\eta_K$  die Überspannung der Kathode,  $R$  der ohmsche Widerstand der Zelle und  $I$  die Stromstärke.

Die an den Elektroden auftretenden Überspannungen -  $\eta_A$  bzw.  $\eta_K$  - setzen sich zusammen aus Aktivierungsüberspannung  $\eta_{\text{Akt}}$  und Konzentrationsüberspannung  $\eta_{\text{Konz}}$ .

$$\eta = \eta_{\text{Akt}} + \eta_{\text{Konz}} \quad [2.7]$$

#### **2.1.2.1. Die Aktivierungsüberspannung**

Den Zusammenhang zwischen Aktivierungsüberspannung  $\eta_{\text{akt}}$  und Stromdichte  $i$  stellt die Butler-Volmer Gleichung [2.8] her

$$i = i_0 \left( e^{\frac{\alpha_A F \eta_{\text{Akt}}}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_K F \eta_{\text{Akt}}}{RT}} \right) \quad [2.8]$$

Hierbei sind  $\alpha_A$  bzw.  $\alpha_K$  der anodische bzw. kathodische Durchtrittsfaktor,  $i_0$  ist die Austauschstromdichte. Für große Überspannungen, d.h. wenn  $\eta_{\text{Akt}} \gg RT/v_e F$ , darf einer der Exponentialterme vernachlässigt werden [10]. Durch Umformung erhält man dann die Tafel-Gleichung Gl. 2.9.

$$\eta_{\text{Akt}} = \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{RT}{\alpha F} \ln i_0 \quad [2.9]$$

Die Austauschstromdichte  $i_0$ , die selbst konzentrations- und druckabhängig ist, ist ein Maß für die elektrokatalytische Aktivität des Elektrodenmaterials. Die anodische

Wasserstoffoxidation an Platin besitzt eine relativ hohe Austauschstromdichte von  $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$  unter Normalbedingungen [11]; für diese Reaktion ist die Aktivierungsüberspannung demnach relativ gering. Demgegenüber sind die Austauschstromdichten der Sauerstoffreduktion an Platin bzw. der Methanoxidation an Platin mit  $5 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  [10] bzw.  $5 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  [12] wesentlich geringer, diese Reaktionen sind stark kinetisch gehemmt. Zur Erzielung einer technisch relevanten Stromdichte muß also bei diesen Reaktionen eine relativ hohe Überspannung in Kauf genommen werden.

#### **2.1.2.2. Die Konzentrationsüberspannung**

Eine Konzentrationsüberspannung, auch Diffusionsüberspannung genannt, tritt auf, wenn die Diffusion der umzusetzenden Species zur Elektrode an der Elektrodenoberfläche zu einer im Vergleich zum Elektrolyten merklichen herabgesetzten Konzentration führt. Die Konzentrationsüberspannung ergibt entsprechend der Nernstschen Gleichung gemäß Gl 2.10

$$\eta_{\text{Konz}} = \frac{RT}{v_e F} \ln \left( \frac{c}{c_0} \right) \quad [2.10]$$

Hierbei ist  $c$  die Konzentration der umzusetzenden Species an der Elektrodenoberfläche,  $c_0$  ist deren Konzentration im Gasraum bzw. in der Lösung. Bei der wasserstoffbetriebenen Membranbrennstoffzelle fällt der größte Teil der Konzentrationsüberspannung an der Kathode an, da die Andiffusion des Sauerstoffs gegenläufig zur Ausdiffusion des Produktwassers verläuft. Bei einem Betrieb der Kathode mit Luft bei Umgebungsdruck fällt die Diffusionsüberspannung besonders ins Gewicht, da hier zusätzlich der Sauerstoffpartialdruck gegenüber Sauerstoffbetrieb um den Faktor fünf herabgesetzt ist.

**2.1.2.3. Der Ohmsche Spannungsabfall**

Der Ohmsche Spannungsabfall einer Brennstoffzelle ergibt sich nach dem Ohmschen Gesetz aus Stromdichte und flächenspezifischen Widerstand  $R_{\text{spez}}$  gemäß Gl. 2.11.

$$U_{\Omega} = iR_{\text{spez}} \quad [2.11]$$

Der Ohmsche Widerstand einer Brennstoffzelle setzt sich aus Kontaktwiderstand, Leitungswiderstand und dem Widerstand des Elektrolyten zusammen. Leitungs- und Kontaktwiderstand lassen sich durch geeignete Konstruktion des Zellenblocks minimieren, so daß der größte Teil des Ohmschen Widerstands einer Membranbrennstoffzelle der Elektrolytwiderstand ist.

**2.1.3. Die Leistungsdichte der Brennstoffzelle**

Eine für praktische Anwendungen wichtige Kenngröße einer Brennstoffzelle ist ihre flächenspezifische Leistungsdichte. Diese ist das Produkt aus Zellspannung  $U_z$  und Stromdichte  $i$ .

$$p = U_z \cdot i \quad [2.12]$$

Es ist zu beachten, daß die Zellspannung und damit auch die Leistungsdichte eine Funktion der Stromdichte sind. Die maximale Leistungsdichte einer PEMFC wird im Bereich hoher Stromdichten erreicht, wie aus Abb. 2.1 ersichtlich ist.

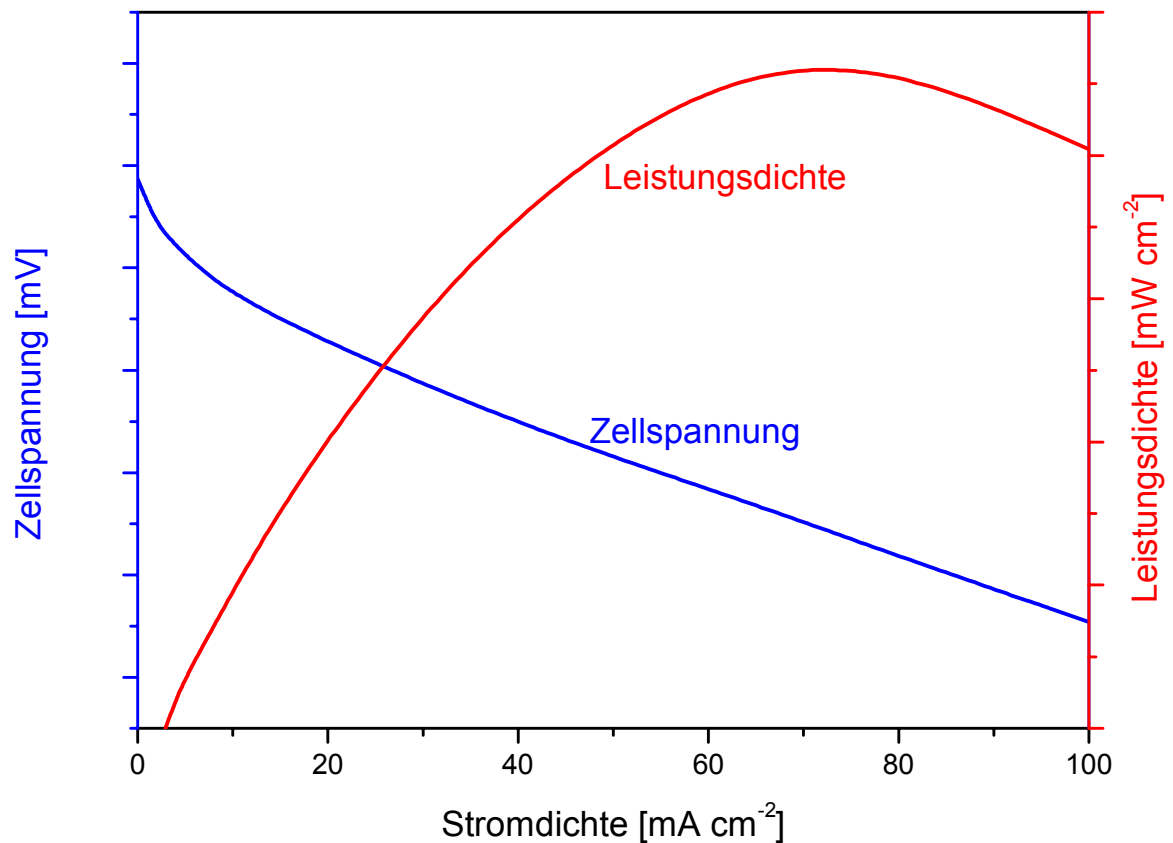


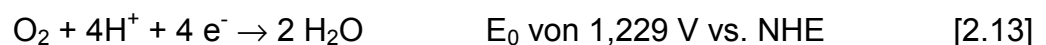
Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Zusammenhangs von Zellspannung, Stromdichte und Leistungsdichte einer Brennstoffzelle.

## **2.2. Elektrokatalyse der Brennstoffzellenreaktionen**

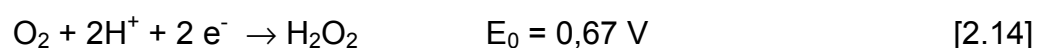
### **2.2.1. Kathodische Sauerstoffreduktion**

#### **2.2.1.1. Kathodische Sauerstoffreduktion an Platin**

Die kathodische Sauerstoffreduktion an Platin in sauren Elektrolyten kann nach zwei verschiedenen Mechanismen erfolgen, der direkten Vierelektronenreduktion zu Wasser [13]



und der Reduktion zu Wasserstoffperoxid nach einem Zweielektronenmechanismus,



welches in saurer Lösung nach Gleichung 2.15 elektrochemisch reduziert wird



oder gemäß Gleichung 2.16 zu Sauerstoff und Wasser disproportioniert.



An Platin überwiegt in sauren Elektrolyten bei Potentialen positiver als 0,3 V vs. NHE bei weitem die Vierelektronenreduktion; die Bildung von Wasserstoffperoxid erfolgt nur in vernachlässigbar geringem Maße, wie durch Untersuchungen mit rotierenden Ring-Scheibenelektroden gezeigt werden konnte [14]. Die Austauschstromdichte für die kathodische Sauerstoffreduktion an Platin beträgt bei einem pH von null und einer Temperatur von 25 °C  $0,5 \mu\text{A cm}^{-2}$  [10] und ist somit deutlich geringer als die Austauschstromdichte für die Wasserstoffoxidation, welche an diesem Metall bei gleicher Temperatur Werte von  $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$  erreicht [11].

Ab einem Potential von ca. 0,7 V vs. NHE [15], [16] setzt an massiven Platinoberflächen die elektrochemische Oxidbildung auf der Oberfläche ein [14].



Die oxidierte Platinoberfläche ist inaktiv für die Sauerstoffreduktion. Mit zunehmend positiverem Potential steigt der Anteil oxidierteter Platinoberfläche, d.h. die Oberfläche, die für die Sauerstoffreduktion zur Verfügung stehen, wird geringer. Damit nimmt auch die katalytische Aktivität mit steigendem anodischen Potential ab. Ab einem Potential von ca. 1000 mV vs. NHE ist die Katalysatoroberfläche nahezu vollständig oxidiert und nicht mehr aktiv für die Sauerstoffreduktion. Die Verwendung von Platin als Elektrokatalysator für die Sauerstoffreduktion in saurem Milieu erfordert also unweigerlich eine Überspannung von -200 bis -300 mV. Dennoch wird Platin in allen Niedertemperaturbrennstoffzellen als Kathodenkatalysator verwendet, da bislang kein anderes Material bekannt ist, welches bei entsprechender Aktivität unter diesen Bedingungen, d.h. bei Temperaturen von 80 bis 100 °C, einem Potential von 800 bis

1300 mV vs. NHE, unter Sauerstoffatmosphäre, in einer stark sauren Umgebung und in Anwesenheit von spurenweise gebildetem Wasserstoffperoxid, langzeitstabil ist. Zuweilen in Membranbrennstoffzellen verwendete Platinlegierungen wie Pt/Fe, Pt/Cr, oder Pt/Ni [17], [18], [19], [13] weisen eine etwas höhere Aktivität auf als reines Platin, sind jedoch ebenfalls durch die Oxidation der Oberfläche in ihrem Arbeitspotential limitiert.

Beim Einsatz von Platin als Kathodenkatalysator in Direktmethanolbrennstoffzellen kommt es außerdem zu einem weiteren Problem. Aufgrund der Permeabilität der Nafion<sup>®</sup>-Membran, dem praktisch einzigen z. Zt. verwendeten Polymerelektrolyten, für Methanol gelangt Methanol zur Kathode. Da nun Platin beim Arbeitspotential der Sauerstoffkathode auch für die anodische Methanoloxidation aktiv ist, laufen beide Reaktionen nebeneinander ab, so daß ein Teil des Platins nicht mehr für die Sauerstoffreduktion verfügbar ist, da dort die Methanoloxidation abläuft bzw. die Oberfläche durch intermediär gebildetes CO<sub>ads</sub> belegt ist. Es kommt zur Ausbildung eines Mischpotentials aus anodischer Methanoloxidation und kathodischer Sauerstoffreduktion, was sich in einem negativeren Kathodenpotential und damit einer geringeren Zellspannung, d.h. geringeren Leistung der Zelle äußert. Daher wäre es neben einer für Methanol undurchlässigen Membran höchst erstrebenswert, Katalysatoren zu entwickeln, die selektiv Sauerstoff reduzieren ohne gleichzeitig eine Aktivität für die Methanoloxidation zu besitzen, da dann die Sauerstoffreduktion unabhängig von übertretendem Methanol ablaufen kann.

#### **2.2.1.2. Alternative Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion**

Neben Legierungen wie Pt/Cr, Pt/Ni und Pt/Fe, für die zwar eine erhöhte Aktivität für die Sauerstoffreduktion berichtet wird [17], [18], [19], [13] aber ebenfalls durch die Pt-Oxidbildung bedingt eine relativ hohe Überspannung aufweisen, wird an Übergangsmetallchalcogeniden und rußgeträgerten macrocyclischen Übergangsmetallkomplexen als Kathodenkatalysatoren gearbeitet. Die Anwendung von reinen Übergangsmetallen wie V, Cr, Fe und Co, wie sie von Dodelet et al. verfolgt wird [20], erscheint nicht vielversprechend, da diese Systeme unter den an der Kathode herrschenden Bedingungen nicht korrosionsstabil sein dürften.

Die Verwendung von Übergangsmetallchalcogeniden scheint vor allem für Anwendungen als Kathodenkatalysatoren in Direktmethanolbrennstoffzellen sinnvoll,

da diese Verbindungen für die Methanoloxidation inaktiv sind [21]. Allerdings ist die Stabilität der bislang getesteten Systeme nicht ausreichend, da die Verbindungen bereits bei einem Potential von ca. 0,8 V vs. NHE anodisch oxidiert werden und dann nicht mehr aktiv sind.

Die Verwendung von macrocyclischen Übergangsmetallkomplexen - hauptsächlich wurden Phthalocyanine, Tetraazaannulene und Porphyrine der Elemente Eisen, Cobalt und weiterer Übergangsmetalle verwendet [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28] [29] - bietet den Vorteil einer selektiven Sauerstoffreduktion sowie eines relativ geringen Preises. Allerdings konnte bislang kein Komplex gefunden werden, der wirklich langzeitstabil ist, d.h. bei allen getesteten Systemen kommt es im Betrieb zu einem oxidativen Abbau des Komplexes, bei dem die Aktivität des Katalysators mit der Zeit stark abnimmt [27]. Durch eine Temperaturbehandlung unter teilweiser Pyrolyse der macrocyclischen Liganden können Aktivität und Stabilität zwar verbessert werden, die Standzeit dieser Katalysatoren ist jedoch noch immer zu gering für einen Einsatz in Membranbrennstoffzellen. Es wird vermutet, daß sich bei dieser Temperaturbehandlung – typisch sind Temperaturen bis ca. 900°C unter Inertgasatmosphäre – die reaktivsten Teile des Macrocyclus mit dem Rußträger verbinden und so gegen oxidativem Angriff stabilisiert werden [30]. Bei Temperaturen bis zu 700°C werden nur in minimalem Ausmaß metallische Partikel gebildet, wie von van Baar et al. für Iridiumtetraphenylporphin (IrTPP) gezeigt wurde [31]. Aus ESR-, Mößbauer- und FTIR-Ergebnissen von geträgerten thermisch behandelten macrocyclischen Komplexen schließen van Veen et al. auf das Vorliegen isolierter Metallionen auf der Graphitoberfläche, die über den thermisch modifizierten Liganden an die Kohlenstoffoberfläche gebunden sind [22].

### **2.2.2. Anodische Wasserstoffoxidation an Platin**

Das Gleichgewichtspotential der anodischen Wasserstoffoxidation liegt definitionsgemäß bei 0 V vs. RHE.

Bei der anodischen Wasserstoffoxidation an Platin erfolgt nach Antransport des molekularen Wasserstoffs an die Elektrodenoberfläche zunächst die Adsorption des Wasserstoffs,



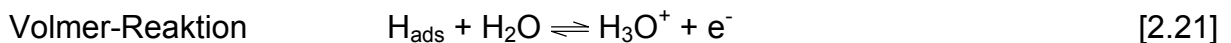
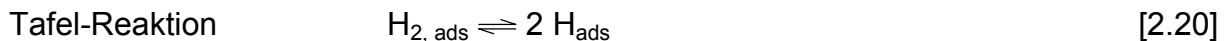


worauf die H-H-Bindung bricht.

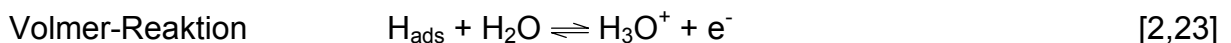
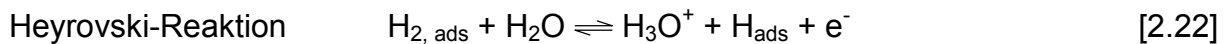


Darauf folgen Ionisierung und Hydratation, welche nun nach zwei verschiedenen Reaktionsfolgen ablaufen können, dem Tafel-Volmer-Mechanismus oder dem Heyrovsky-Volmer-Mechanismus.

Tafel-Volmer-Mechanismus:



Heyrovski-Volmer -Mechanismus:



Der Reaktionsverlauf hängt vom jeweiligen Elektrodenmaterial ab. Da nun an Platinmetallen die Tafel-Reaktion sehr gut katalysiert wird, läuft die Wasserstoffoxidation praktisch ausschließlich nach dem Tafel-Volmer-Mechanismus ab. Da ein Großteil der zum Aufbrechen der Wasserstoff-Wasserstoff-Bindung benötigten Energie - die Dissoziationsenergie von Wasserstoff beträgt 432 kJ/mol [32] - durch die Adsorptionseenthalpie des atomaren Wasserstoffs aufgebracht wird, läuft die Tafel-Reaktion umso schneller ab, je höher die Adsorptionseenthalpie des Wasserstoffs am jeweiligen Metall ist. Andererseits führt eine zu hohe Adsorptionseenthalpie zu einer Verlangsamung der Volmer-Reaktion, die den Bruch der Metall-Wasserstoff-Bindung beinhaltet. Daher kommt es zu einem Maximum der Austauschstromdichte bei mittleren Adsorptionseenthalpien, wie aus der Auftragung

der Adsorptionseenthalpie gegen die Austauschstromdichte der Wasserstoffoxidation bzw. -entwicklung, der sog. Vulkan-Kurve, ersichtlich wird. [33].

Die Vulkankurve der Wasserstoffoxidation bzw. -entwicklung ist in Abb. 2.2 dargestellt.

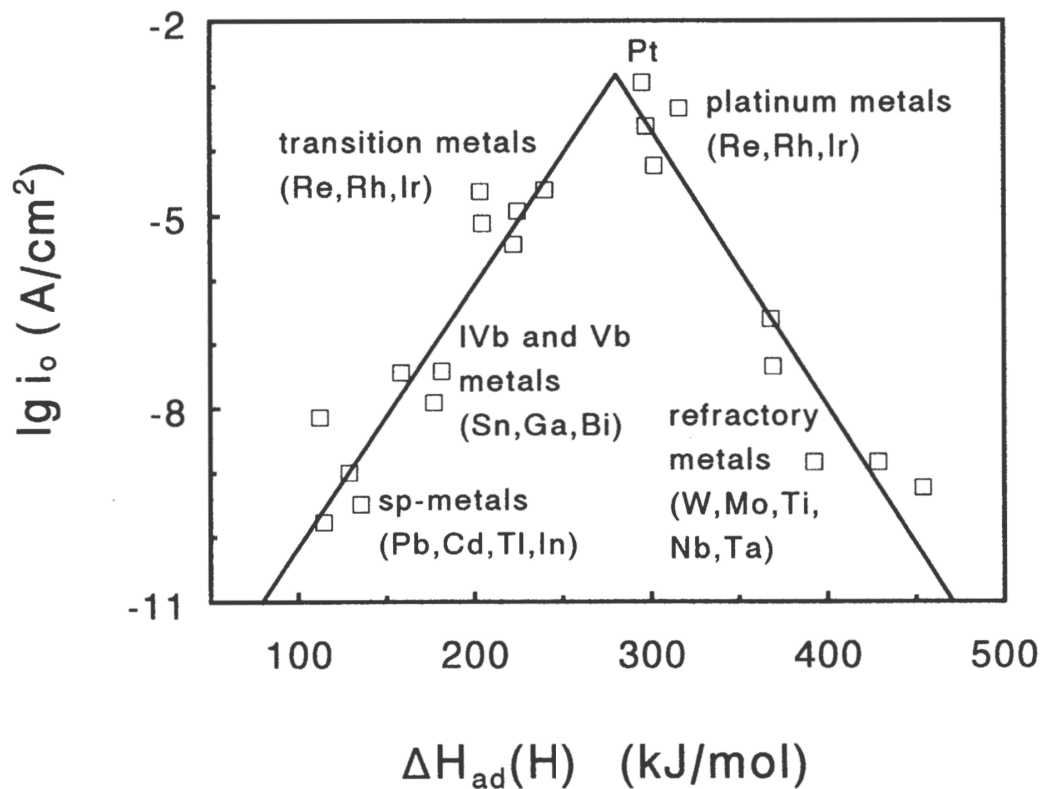


Abb. 2.2: Vulkan-Kurve der  $H_2$ -Austauschstromdichten gegen die  $H_2$ -Adsorptionseenthalpie des atomaren Wasserstoffs an verschiedenen Metallen [33].

Aus der Vulkan-Kurve wird ersichtlich, daß die höchsten Austauschstromdichten für die Wasserstoffentwicklung bzw. -oxidation an Platinmetallen gemessen werden; an Platin beträgt die Austauschstromdichte  $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$  unter Normalbedingungen [11].

Dieser Wert ist deutlich höher als die Austauschstromdichte der Sauerstoffreduktion mit  $0,5 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ , d.h. die anodische Wasserstoffoxidation ist an Platin kaum gehemmt, so daß als Anodenkatalysator in einer mit reinem Wasserstoff betriebenen Niedertemperaturbrennstoffzelle Platin der Katalysator der Wahl ist.

Mit nanodispers auf einem Kohleträger aufgetragenen Platinpartikeln werden spezifische Oberflächen von bis zu  $150 \text{ m}^2 \text{ g}_{Pt}^{-1}$  und damit massenspezifische

Austauschstromdichten von über 1000 Ampere je Gramm Platin erreicht. Anoden zur Verstromung von reinem Wasserstoff können daher mit sehr niedrigen Katalysatorbeladungen arbeiten; der Platinpreis für den Anodenkatalysator spielt nur eine untergeordnete Rolle für die Kosten der Brennstoffzelle so daß in diesem Bereich kein weiterer Entwicklungsbedarf besteht.

### **2.2.3. Oxidation von CO-haltigem Wasserstoff an Platin**

Im Gegensatz zur Oxidation reinen Wasserstoffs, stellt die Oxidation von CO-kontaminiertem Wasserstoff, wie er in Brennstoffzellenfahrzeugen durch Reformierung von Methanol, Benzin oder Diesel erzeugt werden kann, ein großes Problem für die Membranbrennstoffzelle dar. Dieser Wasserstoff enthält trotz einer der Reformierung und Konvertierung nachgeschalteten selektiven CO-Oxidation CO im Bereich einiger zehn bis hundert ppm. Bereits derart geringe Konzentrationen beeinflussen die Anode der Membranbrennstoffzelle erheblich, da CO stark an Platin adsorbiert; die Adsorptionsenergie von CO an Platin beträgt ca. 120 kJ/mol [34], was bei Temperaturen von bis zu 100°C selbst bei einem Gehalt von nur 10 ppm CO in Wasserstoff zu einer nahezu vollständigen Belegung der Katalysatoroberfläche mit adsorbiertem CO führt [35]. Die Bindung von CO an Platin kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen, d.h. das CO kann linear oder verbrückt an die Platinoberfläche gebunden werden, wobei bei linearer Bindung ein Platinatom je  $\text{CO}_{\text{ads}}$  benötigt wird, während verbrückt gebundenes  $\text{CO}_{\text{ads}}$  zwei Platinatome je CO-Molekül blockiert. Die Art der Bindung an die Oberfläche kann variieren, Übergänge von verbrückt zu linear gebundenem CO und umgekehrt sind möglich [35]. Allgemein erfolgt die Adsorption von CO an Platin gemäß Gl. 2.24, wobei  $y$  je nach Art der Bindung des CO an die Oberfläche die Werte 1 und 2 annehmen kann.



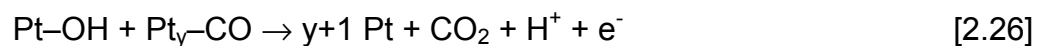
Das Verhältnis von linear zu verbrückt gebundenem CO hängt nun vom Bedeckungsgrad ab, d.h. bei Bedeckungsgraden kleiner als ca. 23 % ist die gesamte Menge  $\text{CO}_{\text{ads}}$  verbrückt an die Oberfläche gebunden, während bei Bedeckungsgraden von über 90% ausschließlich linear gebundenes  $\text{CO}_{\text{ads}}$  gefunden

wird [35]. Igarashi et al. fanden für CO-Konzentrationen im Bereich von 10 bis 100 ppm, daß bei Adsorptionszeiten im Stundenbereich auch derart niedrige Konzentrationen zur vollständigen Bedeckung der Oberfläche mit  $\text{CO}_{\text{ads}}$  führen ( $\theta_{\text{CO}} = 1$ ) und in diesem Fall ausschließlich linear gebundenes CO auf der Oberfläche vorliegt [35].

Da eine Desorption von CO von der Platinoberfläche bei den für die PEMFC relevanten Temperaturen nur sehr langsam erfolgt [36], kann eine Entfernung des  $\text{CO}_{\text{ads}}$  von der Platinoberfläche nur oxidativ erfolgen. Dies setzt nun die Bildung eines sauerstoffhaltigen Adsorbats voraus, welches in Abwesenheit von molekularem Sauerstoff nur durch die dissoziative Adsorption von Wasser entstehen kann.



Die Reaktion des Pt-OH mit  $\text{Pt}_y\text{-CO}$  gemäß Gl. [2.24]



führt zur Bildung von  $\text{CO}_2$ , welches nur schwach an Platin gebunden ist und rasch von der Oberfläche desorbiert, so daß die entstandene freie Platinoberfläche wieder für die Wasserstoffoxidation zu Verfügung steht, bis es zu einer erneuten Adsorption von CO kommt.

Da die, auch als Wasseraktivierung bezeichnete, dissoziative Adsorption von Wasser an massivem Platin - die einer anodischen Oxidation der Platin-Oberflächenatome entspricht - bei Temperaturen unterhalb von 100°C erst bei Potentialen oberhalb von 700 mV vs. NHE in nennenswertem Umfang stattfindet, ist zur Oxidation des  $\text{CO}_{\text{ads}}$  an einer massiven Platinelektrode gemäß Gleichung 2.26 ein Anodenpotential von mindestens 700 mV vs. NHE erforderlich. Dieses Potential geht als anodische Überspannung gegenüber der nahe 0 V ablaufenden anodischen Wasserstoffoxidation in die Zellspannung der Membranbrennstoffzelle ein und reduziert diese und somit die Leistung der Zelle erheblich, wenn auch die Bildung des Pt-OH an nanodispersen Platin bei negativeren Potentialen erfolgt als an massivem Platin (vgl. Kap. 2.2.6.1.).

Neben dem Einsatz von Katalysatorsystemen, die eine Wasseraktivierung nach Gl. 2.25 bereits bei negativeren Potentialen ermöglichen, besteht die Möglichkeit, durch Einbringen von Sauerstoff in das Anodengas Sauerstoffadsorbate auf der

Katalysatoroberfläche zu erzeugen. Als Sauerstoffmenge wird normalerweise maximal 5% der Wasserstoffmenge bzw. die hundertfache Menge, welche zur Oxidation des adsorbierten CO nötig wäre, verwendet [37]. Diese als „air-bleed“ bezeichnete Sauerstoffzugabe führt zu einer deutlich geringeren Vergiftung des Anodenkatalysators, bringt jedoch andererseits die heterogen-katalytische Oxidation eines Teils des als Brennstoff vorgesehenen Wasserstoffs mit sich, was zu einer geringeren Brennstoffausnutzung und unerwünschten Wärmeerzeugung in der Zelle führt. Inwieweit sich die Anwendung des air-bleed auf die Alterungsgeschwindigkeit der Katalysatoren auswirkt, wurde bislang noch nicht untersucht, muß jedoch bei konzeptionellen Betrachtungen dieser Technik berücksichtigt werden.

Die Verwendung von verdünnter Wasserstoffperoxidlösung im Befeuchter führt zu analogen Ergebnissen, die, wie von Bellows et al. nachgewiesen wurde [38], auf die Bildung von Sauerstoff durch Disproportionierung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Befeuchter zurückzuführen sind und nicht auf den Eintrag von gasförmigem Wasserstoffperoxid in den Anodenraum der Zelle, wie von Schmidt et al. angenommen wurde [39]. Somit stellt die Verwendung von Wasserstoffperoxid im Befeuchter lediglich eine Variante des air-bleed dar, bei der ebenfalls molekularer Sauerstoff an der Anode bereitgestellt wird.

#### **2.2.4. Der Einfluß von $\text{CO}_2$**

Der Einfluß von  $\text{CO}_2$  im Brenngas der Membranbrennstoffzelle muß insofern berücksichtigt werden, als bei der Verwendung von Reformatgas als Brennstoff neben Wasserstoff auch ca. 25%  $\text{CO}_2$  im Brenngas enthalten sind. Neben einer Herabsetzung des Wasserstoffpartialdrucks – welche aufgrund der hohen Austauschstromdichte der Wasserstoffoxidation die Performance der Zelle kaum beeinflusst – besteht die Möglichkeit einer Reduktion des  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}_{\text{ads}}$  gemäß Gl. 2.27, welches an der Platinoberfläche adsorbiert und die in Kapitel 2.2.3. erläuterten Problemen verursacht.

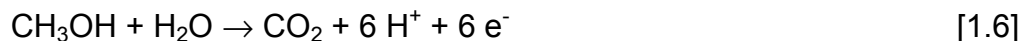


Diese Reaktion sollte nach theoretischen Betrachtungen von Bellows et al. unter den Betriebsbedingungen einer PEMFC zu CO-Konzentrationen von 100 bis 200 ppm

führen [40]. Sie scheint jedoch in der Zelle kaum abzulaufen, wie Wilson et al. durch Versuche mit simuliertem Reformatgas zeigten [41]. Dabei wurde bei einem CO<sub>2</sub>-Gehalt von 25% im Anodengas ein Anstieg des Anodenpotential von nur 75 mV bei 500 mA cm<sup>-2</sup> im Vergleich zum Wasserstoffbetrieb gefunden. Dies ist erheblich geringer als die bei 100 ppm CO zu erwartende Überspannung; bereits der Betrieb einer entsprechenden Zelle mit Wasserstoff, der nur 5 ppm CO enthielt, führte bei dieser Stromdichte zu einer Überspannung von 150 mV. Der Effekt von CO<sub>2</sub> im Brenngas ist demnach vernachlässigbar gering, so daß im folgenden nicht weiter darauf eingegangen werden soll.

### **2.2.5. Anodische Methanoxidation an Platin**

Die Bruttoreaktionsgleichung der anodischen Methanoxidation an Platin ist in Gl. 1.6 formuliert.



Die prinzipielle Aufklärung des Reaktionsverlaufs gelang Bagotzky et al. Ende der 60er Jahre [42]. Andere vorgeschlagene Mechanismen mit z.T. andersartigen Zwischenprodukten konnten experimentell nicht bestätigt werden, da bislang nur adsorbiertes CO als Zwischenprodukt auf der Platinoberfläche nachgewiesen werden konnte [43].

Nach Bagotzky et al. erfolgen zunächst die Adsorption des Methanols an der Katalysatoroberfläche sowie eine sukzessive Dehydrogenierung des Methanols unter Bildung von adsorbiertem Wasserstoff H<sub>ads</sub> und adsorbiertem Kohlenmonoxid CO<sub>ads</sub>, im folgenden als Pt-CO dargestellt. Beide Reaktionen werden zusammenfassend als „dissoziative Methanoladsorption“ bezeichnet.



Y kann – je nachdem, ob das CO linear oder verbrückt gebunden ist – die Werte eins und zwei betragen.

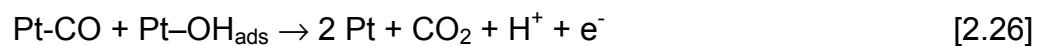
Die gebildeten adsorbierten Wasserstoffatome  $H_{ads}$  werden gemäß Gl. 2.32 elektrochemisch oxidiert.



Zur Weiterreaktion des  $CO_{ads}$  - welches an ein oder zwei Platinatome gebunden ist, also als Pt-CO bzw.  $Pt_2$ -CO formuliert werden kann - wird, wie bereits in Kap. 2.2.3. diskutiert, ein sauerstoffhaltiges Adsorbat auf der Platinoberfläche benötigt, welches als „aktiviertes Wasser“ bezeichnet wird und gemäß Gleichung 2.25, der sogenannten „Wasseraktivierung“ gebildet wird, wobei noch nicht abschließend geklärt ist, um welche Species es sich bei dem „aktivierten Wasser“ im Speziellen handelt. Im folgenden wird das „aktivierte Wasser“ auf Platin als Pt-OH formuliert, was einem Oberflächenhydroxid des Platins entspricht.



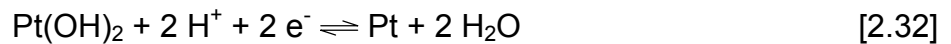
Die Weiterreaktion läuft, gemäß Gl. 2.25 ab.



Die Dehydrogenierung des Methanols gemäß Gl. 2.27 bis 2.29 läuft an Platin bereits bei Potentialen knapp oberhalb 0V vs. NHE ab, während die Weiteroxidation der gebildeten Adsorbate unter Bildung von  $CO_2$  erst bei Potentialen oberhalb von 450 mV vs. NHE stattfindet [44]. Für die dissoziative Methanoladsorption unter Bildung von -CO, (Gl. 2.28 bis 2.31) werden drei benachbarte Platinatome benötigt, welche die  $C_{3v}$ -Symmetrie aufweisen müssen. Ein bis zwei dieser Atome werden im Laufe der Weiterreaktion, d.h. im Laufe der Dehydrogenierung des Methanols, wieder freigegeben [44], je nachdem ob die Dehydrogenierung zur Bildung von linear gebundenem CO, welches nur an ein Platinatom gebunden ist, oder von verbrückt gebundenem CO, welches an zwei Platinatome gebunden ist, führt. Gasteiger et al. bestimmten für die anodische Methanoloxidation bei einem Potential von 500 mV vs. NHE einen Wert von ca. 0,5 CO-Atomen je Platinatom, während bei der Adsorption von CO aus dem Elektrolyten Werte von 0,85 bis 0,9 Moleküle CO per Platinatom

erreicht werden [45]. Daraus kann geschlossen werden, daß bei der Dehydrogenierung von Methanol hauptsächlich verbrückt gebundenes  $\text{CO}_{\text{ads}}$  gebildet wird, während durch Adsorption von CO aus dem Elektrolyten in höherem Maße linear gebundenes  $\text{CO}_{\text{ads}}$  entsteht.

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt der anodischen Methanoxidation an Platin im Bereich des Arbeitspotentials einer DMFC-Anode, also bei etwa 0,3 bis 0,5 V vs. NHE, ist Reaktion 2.25 [45]. Die Ursache hierfür liegt darin, daß aufgrund der Stellung des Platins in der elektrochemischen Spannungsreihe – das Standardpotential der Reaktion



liegt bei 980 mV vs. NHE [46] - die Wasseraktivierung, welche eine Oxidation von Oberflächenatomen des Platins darstellt, an massivem Platin erst bei Potentialen oberhalb von 700 mV vs. NHE in nennenswertem Maße erfolgt [16]. Daß die Methanol- und CO-Oxidation in Membranbrennstoffzellen bei deutlich negativeren Anodenpotentialen erfolgen kann, hat seinen Grund zum einen in der geringen Partikelgröße der Katalysatoren, zum anderen in der Verwendung von Cokatalysatoren, was die Wasseraktivierung bei negativeren Potentialen als an massivem Platin erlaubt, wie in Kap. 2.2.6.1. und 2.2.6.2. erläutert wird.

## **2.2.6. Einfluß von Morphologie und Zusammensetzung auf die Aktivität der Elektrokatalysatoren**

### **2.2.6.1. Einfluß der Partikelgröße auf die spezifische Aktivität der Elektrokatalysatoren**

Um die massenspezifische Aktivität von Elektrokatalysatoren für Membranbrennstoffzellen zu maximieren und damit den Edelmetallbedarf in einem vertretbaren Rahmen zu halten, werden geträgerte, nanodisperse Katalysatoren verwendet, da die spezifische Oberfläche  $S$  eines Platinkatalysators gemäß Gl. 2.33 mit sinkendem Partikeldurchmesser  $d$  zunimmt [47]:



$$S = \frac{6}{(\rho_{\text{Pt}} d)} = \frac{280}{d} \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right] \quad [2.33]$$

$\rho_{\text{Pt}}$  = Dichte des Platins, 21,45 g cm<sup>-3</sup> [48],  $d$  = Partikeldurchmesser bzw. charakteristische Ausdehnung bei nichtsphärischen Partikeln.

Durch die Herabsetzung der Partikelgröße auf wenige nm kann zwar die spezifische Oberfläche erhöht werden, doch verändern sich mit steigendem Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis die physikochemischen Eigenschaften der Oberfläche. So wiesen beispielsweise Parmigiani et al. nach, daß Platinpartikel umso leichter von molekularem Sauerstoff oxidiert werden, je kleiner die Partikel sind [49]. Zu einem entsprechenden Schluß kommen auch Takasu et al., die mit sinkender Partikelgröße des Platins eine zunehmend negative Verschiebung des Oxidationspotentials des Platins fanden [50]. Dies wird weiterhin bestätigt durch Untersuchungen an Platinkatalysatoren für die kathodische Sauerstoffreduktion, in denen bei Partikelgrößen von weniger als 4 nm eine abnehmende Aktivität mit sinkender Partikelgröße des Platins gefunden wurde [51], was mit der früher einsetzenden anodischen Oxidation der Platinoberfläche im Zusammenhang mit der Inaktivität oxidierte Platinoberfläche für die Sauerstoffreduktion erklärt wird [52], [53].

Da nun mit sinkender Partikelgröße bei immer negativeren Potentialen sauerstoffhaltige Adsorbate gebildet werden, müßte die spezifische Aktivität des Platins für die anodische Oxidation von CO und Methanol in Membranbrennstoffzellen mit sinkender Partikelgröße so lange steigen, bis bereits beim Potential der Anode ein optimaler Bedeckungsgrad der Oberfläche mit sauerstoffhaltigem Adsorbat gegeben ist.

Frelink et al. fanden bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung von Platinkatalysatoren verschiedener Partikelgrößen, daß bei einem Potential von 0,63 V vs. NHE die höchste oberflächenbezogene Aktivität für die Methanoxidation bei einer Partikelgröße von 4 bis 7 nm auftritt. Diese ist mit 0,11 mA cm<sup>-2</sup> etwa doppelt so groß ist wie die Aktivität von massivem Platin, welche bei diesem Potential ca. 0,05 mA cm<sup>-2</sup> beträgt. Die höchste massenbezogene Aktivität wird für eine Partikelgröße von etwas unter 2 nm festgestellt, wobei diese Messungen lediglich zur Orientierung dienen können, da sie bei für die DMFC-Anode unrealistisch hohen anodischen Potentialen sowie bei Raumtemperatur gemessen wurden.

### **2.2.6.2. Einfluß von Cokatalysatoren auf die Aktivität von Platin für die Oxidation von CO-haltigem H<sub>2</sub> und Methanol**

Bei Temperaturen oberhalb von ca. 180 °C ist reines Platin der aktivste Katalysator für die Oxidation von H<sub>2</sub>/CO-Mischungen und Methanol, da dann durch thermische Aktivierung die Bildung sauerstoffhaltiger Adsorbate auf der Platinoberfläche bereits bei relativ niedrigen anodischen Potentialen in ausreichendem Maße stattfindet. Weiterhin kommt es bei Temperaturen oberhalb von 400 K zu einer nennenswerten Desorption von CO von der Pt-Oberfläche [54], so daß auch dadurch freie Platinplätze für die H<sub>2</sub>-Oxidation generiert werden.

Aus diesen Gründen kann in phosphorsauren Brennstoffzellen, welche mit einer Arbeitstemperatur von bis zu 200°C auf einem deutlich höheren Temperaturniveau als Membranbrennstoffzellen arbeiten, ohne nennenswerte Vergiftung des Platinkatalysators Reformatgas mit 1% CO verstromt werden.

Auch bei der anodischen Methanoxidation an Platin ist die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der bei höheren Temperaturen früher einsetzenden Bildung sauerstoffhaltiger Adsorbate auf der Platinoberfläche stark temperaturabhängig [55].

Bei der Betriebstemperatur von Membranbrennstoffzellen - drucklose Zellen arbeiten bei Temperaturen von ca. 60 bis 100°C - ist die Oberflächenkonzentration der nach Gl. 2.24 gebildeten sauerstoffhaltigen Adsorbate bei Anodenpotentialen von 300-500 mV vs. NHE zu gering, um nach Gleichung 2.25 adsorbiertes bzw. gemäß Gl. 2.27 bis 2.30 durch Dehydrogenierung von Methanol gebildetes CO<sub>ads</sub> auf der Katalysatoroberfläche in hinreichend schnell zu oxidieren.

Die zur Entfernung dieser Adsorbate notwendigen anodischen Überspannungen können durch den Einsatz von binären oder polynären Systemen aus Platin und Cokatalysatoren deutlich gesenkt werden.

Bislang wird davon ausgegangen, daß alle für die anodische Oxidation von CO oder Methanol an Platin aktiven Cokatalysatoren über einen bifunktionellen Mechanismus wirken. Dabei erfolgt durch elektrochemische Redoxprozesse bei niedrigen anodischen Potentialen die Bildung sauerstoffhaltiger Adsorbate, so daß die Oxidation von CO<sub>ads</sub> bei kathodischeren Potentialen als an Platin ermöglicht und dadurch der mittlere Bedeckungsgrad der Platinoberfläche mit CO<sub>ads</sub> herabgesetzt wird.

Daher wäre es denkbar, daß sich aus der Lage der Gleichgewichtspotentiale von Redoxreaktionen eines Elements in saurer Lösung Aussagen über dessen cokatalytische Aktivität für die Oxidation von CO oder Methanol machen lassen.

Idee ist, daß ein cokatalytisch wirksames Element einen Redoxprozeß mit einem Gleichgewichtspotential, das zwischen dem der anodischen Oxidation von CO bzw. Methanol, die beide bei ca. 0 V vs. NHE liegen, und dem Oxidationspotential des Platins, welches bei + 0,98 V vs. NHE liegt, aufweisen muß, wobei für Systeme, deren Redoxpotential möglichst nahe beim Gleichgewichtspotential der Methanol- bzw. CO-Oxidation liegt, von der Thermodynamik her die beste Aktivität erwartet wird.

Allerdings kann alleine aus der Lage der Redoxpotentiale keine cokatalytische Aktivität eines Elements abgeleitet werden, da die Kinetik sowohl der Bildung der sauerstoffhaltigen Species als auch deren Reaktion mit  $\text{CO}_{\text{ads}}$  ausreichend schnell sein muß, um eine Verringerung des Bedeckungsgrades mit  $\text{CO}_{\text{ads}}$  zu bewirken. Weiterhin muß die Stabilität der entsprechenden Elemente unter den Bedingungen der PEMFC-Anode gewährleistet sein und es muß möglich sein, den Cokatalysator in geeigneter Nanomorphologie so in den Katalysator einzubringen, daß ein Kontakt des Cokatalysators mit dem Platin gewährleistet ist.

Für die in Kapitel 2.2.6.4. näher behandelten Elemente Pt, Ru, Os, W, Mo, Sn, V, Ni und Pd, die die obigen Anforderungen erfüllen sollten, sind daher die Gleichgewichtspotentiale der relevanten Redoxreaktionen bzw. Redoxpaare in saurer Lösung in Tab 2.2 zusammengestellt.

Redoxreaktion	Standardpotential $E^0$ [mV vs. NHE]
$\text{Pd}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	+ 0,987
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pt} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 980
$\text{OsO}_4 + 8 \text{H}^+ + 8 e^- \rightleftharpoons \text{Os} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+ 0,85
$\text{RuO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightleftharpoons \text{Ru} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 0,790
$\text{Os}^{2+} \rightleftharpoons \text{Os}$	+ 0,70
$\text{Ru}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ru}$	+ 0,45
$\text{W}^{+6} + e^- \rightleftharpoons \text{W}^{+5}$	+ 0,26
$\text{Sn}^{4+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+ 0,150
$\text{H}_2\text{MoO}_4 (\text{aq}) + 6 \text{H}^+ + 6 e^- \rightleftharpoons \text{Mo} + 4 \text{H}_2\text{O}$	0
$\text{W}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{W}^{3+}$	-0,03
$\text{Sn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,140
$\text{Mo}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0,2
$\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,250
$\text{V}(\text{OH})_4^- + 4 \text{H}^+ + 5 e^- \rightleftharpoons \text{V} + 4 \text{H}_2\text{O}$	- 0,253
$\text{V}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0,255
$\text{VO}^{2+} + 2 \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,314
$\text{WO}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 e^- \rightleftharpoons \text{W} + 3 \text{H}_2\text{O}$	- 0,90
$\text{V}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{V}$	-1,18

Tab. 2.2: Standardpotentiale von Redoxreaktionen verschiedener Übergangsmetalle in saurer Lösung [46], [104], [56].

Wenn auch bei der Adsorption von CO aus der Gasphase und durch Dehydrogenierung von Methanol formal  $\text{CO}_{\text{ads}}$  auf der Platinoberfläche für die Desaktivierung des Katalysators sorgt, so können die beiden Reaktionen doch nicht als analog betrachtet werden. Wie in Kap. 2.2.5. erläutert ist, werden bei der anodischen Methanoxidation Bedeckungsgrade  $\Theta_{\text{CO}}$  von etwa 0,5 erreicht, während die direkte Adsorption von CO aus dem Elektrolyten zu Bedeckungsgraden  $\Theta_{\text{CO}}$  von etwa 0,9 führt. Da weiterhin zur Adsorption und Dehydrogenierung von Methanol drei benachbarte Platinatome benötigt werden, während für die Adsorption

von CO nur eines bzw. zwei benachbarte Platinatome erforderlich, wird klar, daß man diese beiden Reaktionen unabhängig voneinander betrachten muß.

Die verbreitete, durch die Ergebnisse von Versuchen mit dem System Platin/Ruthenium scheinbar bestätigte Meinung, ein für die Oxidation von CO-haltigem Wasserstoff wirksamer Cokatalysator müsse auch für die Methanoxidação aktiv sein, hat sich als falsch erwiesen, wie in Kapitel 2.2.6.4. gezeigt wird.

### **2.2.6.3. Anmerkungen zur Bewertung der Literaturdaten**

Mitunter ist es schwierig, die Relevanz von Untersuchungen von Elektrokatalysatoren zu beurteilen, wenn die Messungen nicht in Brennstoffzellen durchgeführt werden. Zu derartigen Untersuchungen zählen u.a. Messungen an Einkristalloberflächen, massiven polykristallinen Legierungsoberflächen sowie auch Halbzellenversuche mit nanodispersen Katalysatoren. Derartige Experimente sind in ihrer Dauer limitiert, so daß keine Langzeitmessungen durchgeführt werden und somit langsame Veränderungen von Katalysatorstruktur und -Zusammensetzung nicht erfaßt werden können. Weiterhin werden diese Messungen in flüssigen Elektrolyten wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HClO}_4$  durchgeführt, so daß die Versuchsbedingungen nicht mit denen in Membranbrennstoffzellen übereinstimmen. Die Vielzahl der Untersuchungsmethoden und Herstellungsverfahren für PEMFC-Katalysatoren haben dazu geführt, daß eine große Anzahl von nicht miteinander vergleichbaren Messungen existiert, die z.T. widersprüchliche Ergebnisse liefern. Generell kann gesagt werden, daß sich potentiodynamische Methoden wie Cyclovoltammetrie für die elektrochemische Charakterisierung der Aktivität dieser Katalysatorsysteme kaum eignen, da zumindest bei der anodischen Methanoxidação relativ langsam ablaufende Vergiftungsprozesse zur Beurteilung der Aktivität eines solchen Katalysators mit einbezogen werden müssen, bei Methoden wie der Cyclovoltammetrie wie auch beim Abfahren langsamer Potentialsweeps aber nicht erfaßt werden können. Potentiostatische und quasipotentiostatische Messungen können je nach Dauer des Experiments einen Teil der Vergiftungsphänomene mit berücksichtigen, müssen jedoch vor einer abschließenden Beurteilung der Katalysatoraktivität durch Messungen in Brennstoffzellen überprüft werden.

Auch wenn diese Methoden für die abschließende Beurteilung eines Katalysators nicht ausreichen, können insbesondere Messungen an massiven

Legierungselektroden wichtige Informationen über Reaktionsmechanismen und Wirkungsweise der Cokatalysatoren liefern, die bei der Entwicklung neuer Katalysatorsysteme hilfreich sein können.

Berücksichtigt werden muß außerdem, daß die in Membranbrennstoffzellen verwendete Elektrokatalysatoren eine Partikelgröße von wenigen nm aufweisen, was – wie in Kap. 2.2.6.1. ausgeführt – zu physikochemischen Eigenschaften der Partikel führt, die deutlich von denen massiver Metalloberflächen abweichen.

Weiterhin wurden in großer Anzahl Untersuchungen zum Effekt von Adsorbaten von Metallionen auf Platinoberflächen auf die anodische Methanoloxidation untersucht durchgeführt. Da diese Systeme jedoch von real einsetzbaren Systemen weit entfernt sind und zudem auch keine Resultate liefern, die eindeutig auf reale Systeme übertragbar sind, soll im folgenden auf diese Untersuchungen nicht weiter eingegangen werden.

Für die anodische Methanoloxidation wurden aus derartigen Messungen für die folgenden Elemente eine cokatalytische Aktivitäten gefunden: Ru [57], Os, Re, V, Ge, Hg, As, Sb, Te, Nb, Dy, U [58], Sn [58], [36], [60], Mo [58], [82], Ti [58], W [62], Pb [58], [62], Se [58], [63].

#### **2.2.6.4. Aktivität und Wirkungsweise der einzelnen Cokatalysatoren**

##### **2.2.6.4.1. Cokatalyse durch Ruthenium**

Der cokatalytische Einfluß des Rutheniums auf die anodische Oxidation sowohl von Methanol als auch von H<sub>2</sub>/CO-Mischungen ist bereits seit über 30 Jahren aus Untersuchungen an Einzelelektroden bekannt und seither auch in sehr genau untersucht worden [64] [65], [66].

##### ***Oxidation von H<sub>2</sub>/CO-Mischungen an Pt/Ru-Katalysatoren***

Für die Oxidation von Wasserstoff, der CO in Konzentrationen im ppm-Bereich enthält, zeigen Legierungen von Platin mit Ruthenium im Potentialbereich der PEM-Anode eine erheblich höhere Aktivität als reines Platin. Reine Rutheniumoberflächen besitzen eine hohe Aktivität für die Oxidation von CO, jedoch ist die Aktivität für die Wasserstoffoxidation an diesem Metall um Größenordnungen geringer als die von

Platin [67], weshalb es nicht in reiner Form als Katalysator in Frage kommt, sondern zusammen mit Platin eingesetzt wird.

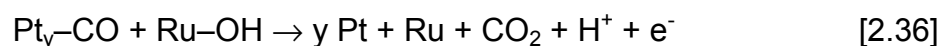
Als Grund für die im Vergleich mit Platin höhere Aktivität wird die leichtere elektrochemische Oxidierbarkeit des Rutheniums angenommen. So setzt die Wasseraktivierung an Ru gemäß Gl. 2.34



bereits bei einem Potential von 200 mV vs. NHE ein [68], während die entsprechende Reaktion an einer massiven Platinelektrode erst bei einem Potential von 700 mV vs. NHE abläuft [16].

Die Wasserstoffoxidation findet nach wie vor ausschließlich an den Platinatomen der Oberfläche statt, welche durch Adsorption von CO vergiftet werden. Dieses CO-Adsorbat kann nun gemäß Gleichung 2.36 oxidativ entfernt werden, wobei die Bildung von  $\text{OH}_{\text{ads}}$  an den Rutheniumatomen bei einer entsprechend geringeren Überspannung möglich ist als dessen Bildung an Platin.

Das vermutete Reaktionsschema ergibt sich demnach wie folgt:



Daneben kommt es auch zu einer Adsorption von CO auf Rutheniumplätzen, wo die Oxidation analog wie an Platin gemäß Gl. 2.26 verläuft [69].

Die Oberflächenzusammensetzung der Legierung muß nun so gewählt werden, daß CO-Adsorption und Wasseraktivierung möglichst in gleichem Maße ablaufen. Gasteiger et al. [70], [71] fanden bei Untersuchungen an massiven Legierungselektroden eine optimale Oberflächenkonzentration an Ruthenium für die Oxidation von  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Mischungen von etwa 50%, was durch eine verglichen mit Platin schwächere Adsorption von  $\text{OH}_{\text{ads}}$  an Pt-Ru-Paaren [70], deren Anzahl bei einer Ruthenium-Oberflächenkonzentration von 50% maximiert ist, erklärt wird. Des weiteren schließen Gasteiger et al. aus Untersuchungen zur Oxidation von reinem CO sowie von 2% CO / 98%  $\text{H}_2$  und 2% CO / 98 % Ar-Mischungen auf eine negative

Reaktionsordnung der CO-Oxidation an Pt/Ru-Legierungen bezogen auf den CO-Partialdruck. Dies bedeutet, daß sich das Einsatzpotential der CO-Oxidation mit sinkendem CO-Partialdruck zu kathodischeren Potentialen verschiebt, was auch experimentell bestätigt wurde [72].

Schmidt et al. untersuchten Platin/Ruthenium-Nanocluster an der rotierenden Scheibenelektrode auf ihre Aktivität für die anodische Oxidation von CO-haltigem Wasserstoff, wobei der geträgerte Katalysator mittels eines etwa 0,2 µm dicken Nafion®-Films auf der Elektrode fixiert wurde [73], [74], [75]. In potentiodynamischen Messungen wurde an diesen Elektroden ein im Vergleich zu einem entsprechenden Platinkatalysator deutlich erniedrigtes Einsatzpotential der CO-Oxidation gefunden.

Stimming et al. fanden an einer Platin-(111)-Elektrode, welche durch einzelne Ruthenium-“Inseln“ von etwa 3 nm Durchmesser modifiziert war, einen gegenüber Platin deutlich ins Negative verschobenen CO<sub>ads</sub>-Oxidationspeak und schlossen daraus auf eine relativ hohe Mobilität des adsorbierten CO auf der Platinoberfläche [69]. Dies wird durch die Ergebnisse von Kwasniewski et al. bestätigt, die in LITD(laser induced thermal desorption)-Untersuchungen von CO auf Platin-(111)-Oberflächen bei 300 K je nach Bedeckungsgrad der Oberfläche mit CO Oberflächendiffusionskoeffizienten zwischen  $3,4 \times 10^{-10}$  und  $1,1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  fanden. Der maximale Bedeckungsgrad der Pt-Oberfläche mit CO betrug bei dieser Untersuchung etwa 41 %; weiterhin wurde eine Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit steigendem Bedeckungsgrad festgestellt [577].

Da diese Untersuchungen im UHV durchgeführt wurden, können die gefundenen Oberflächendiffusionskoeffizienten nicht direkt auf die elektrolytbedeckte Platinoberfläche praktischer Elektroden übertragen werden, bestätigen aber qualitativ die von Stimming et al. postulierte hohe Beweglichkeit des CO auf der Platinoberfläche.

#### *Methanoloxidation an Platin-Ruthenium-Katalysatoren*

Die anodische Methanoloxidation an Pt/Ru-Katalysatoren verläuft analog wie in Gl. 2.28 bis 2.31 und 2.26 dargestellt, wobei die Methanoladsorption und Dehydrogenierung an Platinensembles ablaufen, während die Wasseraktivierung an den Rutheniumatomen stattfindet. Für die Methanoladsorption ist Ru bei 25°C



inaktiv, wie von Gasteiger et al. [71] durch Untersuchungen an reinen Rutheniumelektroden nachgewiesen wurde.

Für die Methanoladsorption sind nun drei benachbarte Platinatome nötig, wobei nach Gasteiger et al. die  $C_{3v}$ -Anordnung den optimalen Adsorptionsplatz darstellt [16]. Aus statistische Überlegungen heraus fanden sie eine Maximierung der Oberflächenkonzentration dieser Dreiergruppen mit einem benachbarten Rutheniumatom, welches das sauerstoffhaltige Adsorbat bereitstellt, bei einer Oberflächenzusammensetzung von etwa 90 % Platin und 10 % Ruthenium. Für eine solche Oberfläche wird auch in Untersuchungen an der rotierenden Scheibenelektrode bei 25°C die höchste Aktivität für die Methanoloxidation im relevanten Potentialbereich gefunden [16].

Da bei erhöhter Temperatur auch Ruthenium für die Adsorption und Dehydrogenierung des Methanols aktiv ist [96], während die Wasseraktivierung nach wie vor ausschließlich an Rutheniumatomen stattfindet, verschiebt sich mit steigender Temperatur die optimale Oberflächenzusammensetzung hin zu höheren Rutheniumgehalten, da nun eine beliebige Anordnung dreier benachbarter Metallatome an der Oberfläche für Adsorption und Dehydrogenierung des Methanols ausreicht. Bei Temperaturen von ca. 60°C fanden Gasteiger et al. als aktivste Oberflächenzusammensetzung 50% Platin und 50% Ruthenium, was auch die Ergebnisse in DMFCs [89], [R 15] bestätigt.

Versuche, die katalytische Aktivität von geträgerten Katalysatoren für die anodische Methanoloxidation an der rotierenden Scheibe zu charakterisieren, wie dies für die anodische Oxidation von  $H_2/CO$ -Mischungen an Pt/Ru durchgeführt wurde (vgl. Kap. 2.2.6.4.), wurden von Gloaguen et al. [76], Schmidt et al. [77] und Cameron [78] durchgeführt. Dabei kam es zu einer relativ raschen, irreversiblen Desaktivierung der Elektroden, die von Schmidt et al. auf die Vergiftung des Katalysators durch  $CO_{ads}$  zurückgeführt wird [77].

Neben dem beschriebenen cokatalytischen Effekt des Rutheniums, welcher auf einem bifunktionellen Mechanismus zu beruhen scheint, werden bisweilen auch elektronische Effekte für die cokatalytische Aktivität des Rutheniums verantwortlich gemacht [79]. Dies dürfte allerdings nicht zu den von Stimming an mit Ru-Inseln belegten Pt-Elektroden erzielten Ergebnissen führen, weshalb diese Theorie als widerlegt betrachtet und nicht weiter behandelt werden soll.

Rolison et al. fanden bei XPS- und XRD-Untersuchungen an kommerziell erhältlichen, ungeträgerten Platin/Ruthenium-Katalysatoren verschiedener Hersteller, daß das Ruthenium nahezu vollständig in oxidiert Form als hydratisiertes Rutheniumoxid vorliegt [80]. Aus der Linienbreite der Röntgendiffraktogramme schließen sie auf Rutheniumoxidphasen, die eine Größe von einigen Nanometern bis  $0,1\ \mu\text{m}$  besitzen. Weiterhin wird in dieser Untersuchung gezeigt, daß die im Vergleich zu massivem Platin leicht versetzte Lage der Reflexe in den Diffraktogrammen für diese nanokristallinen Katalysatoren wahrscheinlich durch die geringe Partikelgröße der Teilchen und nicht durch die veränderten Netzebenenabstände aufgrund der Bildung einer Pt/Ru-Legierung und der damit verbundenen Aufweitung des Platingitters verursacht wird.

#### 2.2.6.4.2. Cokatalyse durch Zinn

*Die cokatalytische Aktivität von Zinn für die anodische Oxidation von  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Mischungen*

Gasteiger et al., untersuchten die Oxidation von CO und  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Mischungen an Oberflächen von massiven  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ -Legierungselektroden mit potentiodynamischen und quasistationären Methoden, wobei die Oberflächenzusammensetzung des Kristalls 50% Pt und 50% Sn betrug [81], [82], [83]. Es wurde für die Oxidation von reinem CO und  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Mischungen ein im Vergleich zu Platin um 0,35 V herabgesetztes Einsatzpotential der CO-Oxidation und dementsprechend auch eine verglichen mit Platin erheblich höhere Aktivität für die Oxidation von 0,1 % CO in  $\text{H}_2$  gefunden [81]. Ein großer Vorteil des Systems Pt/Sn gegenüber Pt/Ru liegt in der Tatsache, daß CO nicht an Sn-Atomen, wohl aber an Ru-Atomen adsorbiert [84]. Dies hat zur Folge, daß im Falle von Pt/Ru-Katalysatoren an den Rutheniumplätzen der Katalysatoroberfläche Wasseraktivierung und CO-Adsorption in Konkurrenz zueinander ablaufen, was zu einer teilweisen Blockierung der für die Wasseraktivierung benötigten Rutheniumplätze durch adsorbiertes CO führt, was eine Erhöhung der anodischen Überspannung, d.h. eine Verringerung der katalytischen Aktivität zur Folge hat. Im Falle des Systems Platin/Zinn ist nunmehr klar festgelegt, daß die CO-Adsorption nur an den Platinplätzen und die Wasseraktivierung ausschließlich an den Zinnatomen in der Oberfläche stattfindet.

Problematisch bei dem System Platin / Zinn ist jedoch die leichte Oxidierbarkeit des Zinns, die aus die Lage des Gleichgewichtspotentials  $\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}$  bei -0,140 V vs. NHE ersichtlich ist.

Dies kann unter den in der Membranbrennstoffzelle herrschenden Bedingungen zu einem Herauslösen des Zinns aus dem Katalysator und damit verbunden zu einer Verminderung der Aktivität führen. Im Falle einer massiven  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ -Oberfläche setzt die Zinnauflösung ab einem Potential von + 500 mV vs. NHE ein [81], [85], einem Potential, welches bei reformatbetriebenen PEMFCs an der Anode u. U. erreicht werden kann. Mukerjee et al. fanden bei Untersuchungen an rußgeträgerten, nanodispersen Pt/Sn-Katalysatoren in PEMFCs, welche mit  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Mischungen betrieben wurden, daß bei einer Betriebstemperatur von mehr als 85°C Zinn aus dem Katalysator gelöst wird [86].

In dieser Untersuchung wurde weiterhin gefunden, daß der Pt/Sn-Katalysator bei höheren CO-Partialdrücken eine vergleichbare Aktivität wie ein Pt/Ru-Elektrokatalysator aufweist, während bei geringen CO-Partialdrücken von ca. 5 ppm CO die Aktivität des Pt/Sn-Katalysators geringer ist als die von reinem Platin.

Schmidt et al. [87] untersuchten den selben Pt/Sn-Katalysator an der rotierenden Scheibenelektrode auf seine Aktivität für die Oxidation von  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Mischungen, wobei analog wie bei der Untersuchung von Pt/Ru-Katalysatoren ([74], vgl. 2.2.6.4.) vorgegangen wurde. Für einen Pt/Sn-Katalysator der Fa. E-TEK mit einer molaren Zusammensetzung Pt/Sn von 3/1 wurde in einem quasistationären Experiment für die Oxidation von  $\text{H}_2/250$  ppm CO bei einer Stromdichte von 0,5 A /  $\text{mg}_{\text{metall}}$  eine im Vergleich zu reinem Platin um 300 mV, im Vergleich zu einem Pt/Ru 1/1-Katalysator derselben Firma eine um 145 mV erniedrigte anodische Überspannung gefunden.

Morimoto et al. schieden Zinn bzw. Ruthenium elektrochemisch auf massivem oder nanodispersen Platin ab [88]. Aus der Tatsache, daß sie in 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für Platin und Platin/Zinn im Cyclovoltammogramm zwei CO-Oxidationspeaks finden, schließen die Autoren, daß auf der Metalloberfläche zwei unterschiedliche  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Species existieren, welche sich in ihrem Adsorptionszustand unterscheiden und die bei unterschiedlichen Potentialen oxidiert werden. In cyclovoltametrischen Untersuchungen wurden für Pt/Sn und Pt/Ru vergleichbare Verschiebungen des Einsatzpotentials der CO-Oxidation gefunden, während die Verwendung eines ternären Pt/Ru/Sn-Systems eine weitere Reduktion des Einsatzpotentials der CO-Oxidation mit sich brachte.

Schmidt et al. untersuchten rußgeträgerte, kommerziell erhältliche (E-TEK) Platin/Zinn-Katalysatoren der nominellen Zusammensetzung Pt/Sn 3/1 [87]. Der Katalysator wurde auf Glaskohlenstoffelektroden aufgebracht, die als rotierende Scheibenelektroden betrieben wurden. Quasistationäre Messungen ergaben im Betrieb mit  $\text{H}_2/250 \text{ ppm CO}$  bei  $60^\circ\text{C}$  in  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  eine erheblich höhere Aktivität des Pt/Sn-Katalysators als Pt- und Pt/Ru-Katalysatoren desselben Herstellers mit vergleichbarer Morphologie.

#### *Die cokatalytische Aktivität von Zinn für die anodische Oxidation von Methanol*

Die cokatalytische Aktivität von Zinn für die anodische Oxidation von Methanol und  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Gemischen wird schon seit relativ langer Zeit untersucht, wobei die Ergebnisse je nach System und Untersuchungsmethode sehr unterschiedlich ausfallen.

Clathro veröffentlichte bereits 1969 Ergebnisse zur anodischen Methanoxidation an elektrochemisch abgeschiedenen Pt/Sn-Systemen [89]. Bei der Untersuchung von massiv abgeschiedenen Systemen in wässriger Methanollösung bei  $60^\circ\text{C}$  fand Clathro eine deutliche cokatalytische Aktivität des Zinns, wobei der optimale Zinngehalt im Bereich von 5 Gew.-% bzw. 8 at.-% liegt. Clathro führt diese cokatalytische Aktivität auf die direkte Reaktion von Zinnoxiden mit organischen, bei der Methanoxidation erzeugten Adsorbaten, zurück, woraufhin durch elektrochemische Oxidation des reduzierten Zinnoxids erneut die oxidierte Species bereitgestellt wird. Als mögliches aktives Redoxpaar wird  $\text{Sn}(\text{OH})_2 / \text{Sn}(\text{OH})_4$  vorgeschlagen, welches ein Normalpotential von  $0,075 \text{ V vs. NHE}$  besitzt, so daß beide Species bei den relevanten Anodenpotentialen vorhanden sein sollten.

Janssen und Moolhuysen untersuchten massive Platin / Zinn – Elektroden, die durch elektrochemische Coabscheidung wie auch durch Legierung der Metalle hergestellt wurden [59]. Dabei wurden in potentiostatischen Messungen in  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MeOH}$ -Elektrolyten bei Temperaturen von  $80^\circ\text{C}$  eine Erhöhung der Aktivität um den Faktor 50 gegenüber reinem Platin gefunden. Es wurde vermutet, daß bei diesen Elektroden das Zinn in nullwertiger Form auf der Elektrodenoberfläche vorliegt und die beobachtete Aktivität auf einen elektronischen- oder Ligandeneffekt des Zinns zurückgeführt [36].

Haner und Ross untersuchten die anodische Methanoxidation an verschiedenen  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ -Einkristalloberflächen in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HF und fanden dabei im Vergleich zu Platin eine geringere Aktivität der Oberfläche für diese Reaktion [85]. Dieser Effekt des Zinns, der bereits bei sehr niedrigen Zinngehalten zutage tritt, wird auf einen elektronischen Effekt zurückgeführt.

Troughton und Hamnett [90] fanden in Untersuchungen an nanodispersen, geträgerten Katalysatoren ( $\text{Pt}/\text{Sn} = 1:1$  mol/mol) in Halbzellenmessungen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyten eine etwas erhöhte Aktivität gegenüber reinem Platin, die jedoch deutlich geringer war als die eines  $\text{Pt}/\text{Ru}$ -Katalysators. Ternäre Systeme  $\text{Pt}/\text{Ru}/\text{Sn}$  gegenüber zeigten gegenüber dem binären Katalysator  $\text{Pt}/\text{Ru}$  keine Aktivitätserhöhung. Auch in dieser Untersuchung wird davon ausgegangen, daß Zinn in nullwertiger Form vorliegen und mit dem Platin legiert sein muß, um eine kokatalytische Aktivität zu entfalten.

Aricò et al. fanden bei der Untersuchung von rußgeträgerten  $\text{Pt}/\text{Sn}$ -Katalysatoren verschiedener Zusammensetzung in Halbzellen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt einen deutlichen kokatalytischen Effekt des Zinns, welcher bei einem Katalysator mit einem Verhältnis  $\text{Pt}/\text{Sn} = 3:2$  mol/mol am stärksten ausgeprägt war [91]. Zur Erklärung des Effekts wurde ein in etwa dem für  $\text{Pt}/\text{Ru}$  entsprechender bifunktionaler Mechanismus formuliert.

Frelink et al. fanden bei der potentiodynamischen Untersuchung von elektrochemisch abgeschiedenen  $\text{Pt}/\text{Sn}$ -Katalysatoren eine starke Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von dessen Zinngehalt, so daß je nach  $\text{Pt}/\text{Sn}$ -Verhältnis eine Erhöhung oder Verringerung der katalytischen Aktivität gefunden wurde, wobei die bei optimalem Zinngehalt von etwa 10 at.-% beobachtete Verbesserung der katalytischen Aktivität nur geringfügig war [92].

In einer weiteren Untersuchung fanden dieselben Autoren eine Aktivitätserhöhung für  $\text{Pt}/\text{Sn}$  gegenüber Pt, damit einhergehend auch ein im Vergleich zum Platin erniedrigtes Einsatzpotential der Methanoxidation sowie eine erhöhte Stromausbeute für die  $\text{CO}_2$ -Bildung [15]. In dieser Untersuchung wird eine Kombination aus elektronischem und bifunktionellem Mechanismus angenommen.

Morimoto und Yeager [93] fanden für  $\text{Pt}/\text{Sn}$ -Systeme eine etwas bessere Aktivität als für reines Platin, jedoch kam es bereits nach wenigen Minuten zu einem beträchtlichen Abfall an Aktivität, der von Yeager et al. mit dem Lösen von Zinn aus der Oberfläche erklärt wird.

Wie aus der Vielzahl der Untersuchungen und der weiten Bandbreite der Ergebnisse ersichtlich ist, ist die elektrodenkinetische Vermessung von Elektrokatalysatoren außerhalb operierender Zellen nur von Nutzen, wenn zusätzlich eine erschöpfende morphologische Charakterisierung der Katalysatoren erfolgen kann. Des weiteren müssen unbedingt Langzeituntersuchungen durchgeführt werden, da beispielsweise im Falle des Zinns aus den meisten Berichten nicht ersichtlich ist, ob eine Veränderung der Aktivität gegenüber der reinen Platins nun durch die Anwesenheit des Cokatalysators Zinn oder im Gegenteil durch das Herauslösen dieses Metalls aus dem Katalysator und die damit verbundene Erhöhung der aktiven Oberfläche bzw. auch die Anwesenheit zinnhaltiger Adsorbate auf der Platinoberfläche verursacht wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß für das Element Zinn in einer Reihe von Untersuchungen eine cokatalytische Aktivität gefunden wurde, wobei allerdings alle Daten aus Kurzzeitmessungen in Halbzellen stammen und somit nicht unbedingt auf die Bedingungen in der Membranbrennstoffzelle übertragbar sind. Weiterhin wurde in einigen Untersuchungen keine cokatalytische Aktivität gefunden, so daß aus den Literaturdaten zur anodischen Methanoxidation an Platin/Zinn-Systemen keine eindeutige Aussage bezüglich der cokatalytischen Aktivität von Zinn für diese Reaktion gemacht werden kann.

#### 2.2.6.4.3. Cokatalyse durch Wolfram

##### *Wolfram als Cokatalysator für die anodische Oxidation von $H_2/CO$ -Mischungen*

Niedrach et al. untersuchten bereits in den sechziger Jahren den Effekt von Wolframoxiden und Natriumwolframbronzen auf die elektrokatalytische Aktivität von Platinelektroden für die anodische Oxidation von CO und  $H_2/CO$ -Mischungen [94], [95]. Die Elektroden wurden durch Vermischen der wolframhaltigen Verbindungen mit Platinmohr und anschließendes Verpressen mit Teflon<sup>®</sup>-Suspension zu einer Elektrode verfestigt und in einer Brennstoffzelle mit 2,5 M  $H_2SO_4$  als Elektrolyten bei einer Temperatur von 25°C bzw. 85°C eingesetzt. Für eine Reihe von Wolframoxiden und kubischen Wolframbronzen wurde eine deutliche cokatalytische Aktivität gefunden, wobei in diesen Experimenten für  $WO_2$  die höchste Cokatalytische Aktivität gefunden wurde. Als Erklärung für die cokatalytische Aktivität vermuten die Autoren

einen analogen Mechanismus wie bei der Cokatalyse durch Ruthenium. Die Beobachtung, daß nur nach einer „Aktivierung“ der wolframoxidhaltigen Elektroden mit Wasserstoff die maximale Aktivität erreicht wird, wird auf die mögliche Bildung von reduzierten Wolframoxiden, also Wolframbronzen, zurückgeführt [95].

Tseung et al. [96], [97], [98] stellten durch Gefriertrocknung entsprechender Salzlösungen in Anwesenheit eines Rußträgers und einer nachfolgenden Temperaturbehandlung geträgerte Katalysatoren der Zusammensetzungen Pt, Pt/Ru, Pt/WO<sub>3</sub> und Pt/Ru/WO<sub>3</sub> her. Diese Katalysatoren wurden mit Hilfe von PTFE-Emulsion zu Elektroden verarbeitet und in Halbzellen für die Oxidation von H<sub>2</sub>/100 ppm CO bei 80°C in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet. In potentiostatischen Messungen bei 200 mV vs. NHE wurden für eine Elektrode mit Pt/WO<sub>3</sub>-Katalysator die gleiche Stromdichte wie für eine Elektrode mit Pt/Ru-Katalysator gefunden, während eine Elektrode mit einem Pt/Ru/WO<sub>3</sub>-Katalysator eine etwa um den Faktor 2 höhere Stromdichte lieferte. Über Partikelgröße, Phasenzusammensetzung und Nanomorphologie der in dieser Untersuchung verwendeten Katalysatoren ist nichts bekannt. Die cokatalytische Aktivität des Wolframs für die anodische Oxidation von CO-haltigem Wasserstoff wird von Tseung et al. mit einer Beschleunigung der Oxidation adsorbierten Wasserstoffs durch H<sub>ads</sub>-spillover von Platin auf die Wolframoxidphase sowie mit der Bereitstellung von OH<sub>ads</sub> durch die Wolframspecies erklärt.

#### *Wolfram als Cokatalysator für die anodische Methanoloxidation*

Die Untersuchung wolframhaltiger Katalysatoren für die anodische Methanoloxidation begann vor fast 30 Jahren mit einer Versuchsreihe von Binder, Sandstede et al., die durch Mischen von Platinpulver mit Wolframsulfid einen ersten Platin/Wolfram-Mischkatalysator herstellten [99]. Sie führten die cokatalytischen Aktivität des Wolframs auf die Bildung von wolframhaltigen Adsorbaten zurück, die die Oxidation organischer Adsorbate auf der Platinoberfläche erleichtern.

Machida et al. untersuchten die Aktivität von Mischungen von Wolframbronzen verschiedener Seltenerdmetalle mit Platin, wobei die Katalysatoren bestehend aus Wolframbronzen der Elemente La, Pr, Nd und Platin höhere Aktivitäten für die Methanoloxidation aufwiesen als reines Platin [56]. Als Ursache für diese erhöhte Aktivität wird die Anwesenheit des Redoxpaares WO<sub>3</sub>/WO<sup>+</sup> angenommen, welches die

Oxidation organischer Adsorbate beschleunigen könnte. Da sich diese Untersuchung auf potentiodynamische Methoden beschränkte und zudem keine morphologische Charakterisierung der Katalysatoren durchgeführt wurde, sind die Ergebnisse eher qualitativ zu betrachten.

Tseung et al. [100], [101], [98], [102], [103] fanden bei der cyclovoltammetrischen Charakterisierung von durch elektrochemische Coabscheidung hergestellten Pt/WO<sub>3</sub> Elektroden eine verglichen mit Platin deutlich erhöhte Aktivität für die anodische Methanoxidation, die einerseits auf die Existenz eines WO<sub>3</sub>/WO<sup>+</sup>-Redoxpaars zurückgeführt wird, welches für die Wasseraktivierung aktiv ist, andererseits wird die Reaktionsfolge



vorgeschlagen, d.h. diese Autoren vermuten, daß in der Elektrode vorhandenes Wolframoxid über die Bildung einer Wolframbronze H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> auch für die Oxidation adsorbierten Wasserstoffs aus der Dehydrogenierung von Methanol aktiv ist. Da die Oxidation adsorbierten Wasserstoffs an Platin eine sehr schnelle Reaktion ist - man bedenke die mit  $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$  sehr hohe Austauschstromdichte der anodischen Wasserstoffoxidation - erscheint es unwahrscheinlich, daß dieser Effekt für die im Vergleich zu Platin deutlich höhere Aktivität der Pt/WO<sub>3</sub>-Katalysatoren verantwortlich ist.

Shukla et al. stellten erstmals kohlegeträgerte Pt/WO<sub>3-x</sub>-Katalysatoren durch simultane Reduktion von Hexachloroplatinsäure und Ammoniummetawolframat (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub> mit Natriumborhydrid her [104]. Aus galvanostatischen Messungen - über die Dauer der Polarisierung je Meßpunkt werden keine Angaben gemacht - wurden in 2,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 1M Methanol bei 60°C an Elektroden mit Katalysatoren der nominellen Zusammensetzung Pt/WO<sub>3-x</sub> von 6:1 und 3:1 geringere Überspannungen für die Methanoxidation als an Platin, während an Elektroden mit Katalysatoren der Zusammensetzung Pt/WO<sub>3-x</sub> von 3:2 eine höhere Überspannung gemessen wurde. Auch hier wird die cokatalytische Aktivität des Wolframs durch das Redoxpaar W<sup>IV</sup> / W<sup>VI</sup> erklärt, wobei in den Katalysatoren vor deren Einsatz in der elektrochemischen Zelle tatsächlich diese beiden Oxidationsstufen des Wolframs mit XPS nachgewiesen wurden. Allerdings liegt das Standardpotential dieses



Redoxpaars bei -0,03 V vs. NHE, so daß beim Arbeitspotential einer Methanol oxidierenden Elektrode nur sehr geringe Mengen  $W^{IV}$  vorhanden sein sollten.

Fischer [105] und Götz [106] stellten durch Imprägnierung käuflicher, geträgerter Pt und Pt/Ru-Katalysatoren mit Lösungen von Ammoniummetawolframat und eine anschließende Temperung wolframhaltige Katalysatoren her, welche in Einzelzellen untersucht wurden. Im Falle der binären  $Pt/WO_x$ -Katalysatoren wurden erheblich geringere Überspannungen, d.h. eine im Vergleich zu Platin deutlich erhöhte katalytische Aktivität gefunden. Im Gegensatz dazu konnten durch eine derartige Imprägnierung kommerzieller Pt/Ru-Katalysatoren keine Erhöhung der Aktivität erreicht werden.

#### 2.2.6.4.4. Cokatalyse durch Molybdän

*Die cokatalytische Aktivität von Molybdän für die anodische Oxidation von  $H_2/CO$ -Mischungen*

Erste Untersuchungen zur Cokatalyse der anodischen Oxidation von CO und  $H_2/CO$ -Mischungen durch molybdänhaltige Verbindungen stammen von Niedrach und Weinstock, die durch Verpressen von Molybdänoxid bzw. Cobaltmolybdat mit Platinmohr und Teflon<sup>®</sup>-Emulsion Elektroden herstellten und in 2,5 M  $H_2SO_4$  bei 25°C bzw. 85°C mit  $H_2/CO$ -Mischungen sowie mit reinem CO als Brenngas betrieben [95]. Für die Katalysatoren, die  $MoO_2$  bzw.  $CoMoO_4$  enthielten, wurde eine erheblich höhere Aktivität als für reines Platin gefunden, die über die Versuchsdauer von mehreren Stunden erhalten blieb.

Grgur et al. [107], [108], [109], [110], [111] untersuchten in cyclovoltammetrischen sowie potentiodynamischen und quasistationären Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode die Aktivität von massiven Pt/Mo-Legierungsoberflächen für die Oxidation von CO und  $H_2/CO$ -Mischungen in 0,5 M  $H_2SO_4$  bei einer Temperatur von 60°C. Für die Oxidation von 0,1 % CO in  $H_2$  wurde in potentiodynamischen Messungen für eine  $Pt_{77}Mo_{23}$ -Oberfläche eine Aktivität gefunden, die erheblich höher war als die von Platin und nur wenig geringer als die einer  $Pt_{50}Ru_{50}$ -Oberfläche war. Auch in quasistationären Messungen mit 1% CO in  $H_2$  wurde im Potentialbereich unterhalb von 500 mV vs. NHE für eine  $Pt_{77}Mo_{23}$ -Oberfläche eine weit höhere Aktivität als für reines Platin gefunden. Mittels XPS wurde an der

Legierungsoberfläche der Elektrode nach dem Betrieb vierwertiges Molybdän nachgewiesen, wobei  $\text{MoO}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{Mo}(\text{OH})_2^{2+}$  als mögliche Species vorgeschlagen werden [107], [109]. Da Molybdän unabhängig von Potential, bei dem die Elektrode aus dem Elektrolyten genommen wurde, immer in der Oxidationsstufe +IV nachgewiesen wurde und zudem der Transfer der Elektrode zum XPS nicht unter Sauerstoffausschluß erfolgte, muß bei diesen Resultaten eine Oxidation des Molybdäns in der Oberfläche durch Luftsauerstoff während des Transfers in Betracht gezogen werden. Ab einem Potential von 0,4 V vs. NHE erfolgt wahrscheinlich eine Weiteroxidation des Molybdäns, wie aus cyclovoltammetrischen Messungen geschlossen wird [108], [111]. Auch die Oxidation des Molybdäns bis zur Oxidationsstufe +VI führt bei Pt/Mo-Legierungsoberflächen - im Gegensatz zu reinen Molybdänoberflächen - nicht zu einem Herauslösen von Molybdän aus der Legierung, da das Molybdän in dieser Oberfläche durch intermetallische Wechselwirkungen stabilisiert wird.

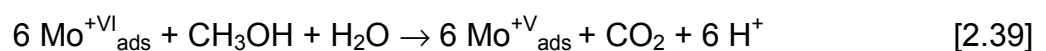
Die kokatalytische Aktivität des Molybdäns für die Oxidation von  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Mischungen an Platin wird mit der Bildung von oberflächlichen Molybdänoxohydroxiden wie  $\text{MoOOH}$  und  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$  erklärt, welche den zur Oxidation von adsorbiertem CO nötigen Sauerstoff bereitstellen; im Gegensatz dazu wird von Molybdänoxiden wie  $\text{MoO}_2$  und  $\text{MoO}_3$  keine kokatalytische Aktivität für die Oxidation von CO erwartet. Der optimale Molybdängehalt der Legierungsoberfläche von 23 % resultiert nach Grgur et al. daher, daß die an Molybdänatome gebundenen Hydroxylgruppen einen relativ großen Raumbedarf haben, einen Teil der benachbarten Platinatome bedecken und somit für die Wasserstoffoxidation blockieren [111].

Weiterhin untersuchten Grgur et al. die Aktivität kohlegeträgerter Pt/Mo-Katalysatoren der Fa. E-TEK für die Oxidation von  $\text{H}_2/\text{CO}$  mit den molaren Pt/Mo Verhältnissen 3/1 und 4/1 an der rotierenden Scheibenelektrode [108], [112]. Für einen Katalysator, der nach Herstellerangaben eine Stöchiometrie Pt/Mo von 4/1 haben sollte, wurde in potentiodynamischen und potentiostatischen Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode bei 20 und 100 ppm CO in  $\text{H}_2$  im relevanten Potentialbereich eine höhere Aktivität als für einen Pt/Ru-Katalysator desselben Herstellers unter entsprechenden Bedingungen gefunden. Im Gegensatz dazu wurde für einen Katalysator der formalen Zusammensetzung Pt/Mo von 3/1 sowohl für die Wasserstoffoxidation als auch für die Oxidation von  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Mischungen eine deutlich

geringere Aktivität gefunden, die jedoch für die Oxidation von CO-haltigem Wasserstoff noch immer erheblich höher als die eines reinen Platinkatalysators war. Mukerjee et al. verwendeten ebenfalls einen E-TEK-Pt/Mo-Katalysator der formalen Stöchiometrie Pt/Mo von 4/1 und betrieben damit Membranbrennstoffzellen mit H<sub>2</sub>/100 ppm CO bei einer Temperatur von 80°C [109]. Dabei wurde im Vergleich zu einem Pt/Ru-Katalysator desselben Herstellers eine erheblich höhere Aktivität gefunden. Des weiteren wurden bei der weiteren Untersuchung dieses Katalysators mittels XANES und EXAFS Hinweise auf das Vorliegen einer Pt/Mo-Legierung gefunden.

#### *Die cokatalytische Aktivität von Molybdän für die anodische Oxidation von Methanol*

Shropshire fand 1965 bei Untersuchungen zur Methanolveroxydation in Schwefelsäure an platinisierten oder durch Verpressen von Platinmohr hergestellten Platinelektroden bei Anwesenheit von Natriummolybdat, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, im Elektrolyten ein gegenüber reinem Platin um 300 mV erniedrigtes Einsatzpotential für die anodische Methanolveroxydation [113]. Da es auch in Lösungen, die nur Methanol, Natriummolybdat und Platinmohr enthielten, zur Methanolveroxydation und Reduktion des Molybdates kam, wurde der folgende Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.



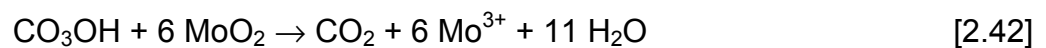
Es wurde also angenommen, daß die Methanolveroxydation an Platin in Anwesenheit von Natriummolybdat in zwei Stufen abläuft: der chemischen, durch Platin katalysierten Redoxreaktion 2.39 zwischen Methanol und Molybdat<sup>VI</sup> und der elektrochemischen Reoxydation des entstandenen Molybdates<sup>V</sup> gemäß Gl. 2.40. Weiterhin war nur dann eine cokatalytische Aktivität festzustellen, wenn die Elektrode vor Zugabe von Methanol mit der Natriummolybdatlösung in Kontakt gebracht wurde, woraus auf adsorbiertes Molybdat als cokatalytisch wirksame Species geschlossen wurde.

Binder et al. fanden für Elektroden, die aus einem Gemisch von Platinmohr und Molybdänsulfid MoS<sub>2</sub> hergestellt wurden, bei der galvanostatischen Oxidation von Methanol in 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei einer Temperatur von 70°C eine im Vergleich zu einer

Platinelektrode eine etwa zehnfach erhöhte Aktivität [114], [99]. Auch das Leerlaufpotential dieser Elektrode lag mit ca. 50 mV vs. NHE erheblich kathodischer als das Leerlaufpotential der Platinelektrode, welches bei ca. 250 mV vs. NHE lag. Kita et al. bestätigten die Ergebnisse von Shropshire bei Untersuchungen an platinieren Platinelektroden in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 82°C [61] sowie in Halbzellenmessungen an in eine Nafion<sup>®</sup>-Membran abgeschiedenen Platinpatikeln, welche elektrochemisch mit Molybdän modifiziert wurden [115], wobei die Elektroden in beiden Fällen für 5 min je Meßpunkt auf dem jeweiligen Potential gehalten wurden. Es wurde nachgewiesen, daß tatsächlich ein molybdänhaltiges Adsorbat für die cokatalytische Aktivität des Molybdäts verantwortlich ist, wobei aus der Tatsache, daß bei Potentialen oberhalb von 0,5 V vs. NHE keine Aktivität mehr beobachtet wurde, auf das Redoxpaar Mo<sup>III</sup>/Mo<sup>IV</sup> als aktives Redoxpaar geschlossen wurde, da das Standardpotential der Reaktion



bei 0,311 V vs. NHE und somit im relevanten Potentialbereich liegt. Weiterhin geben XPS-Messungen von Kita et al. [61] Hinweise auf diese Species. Die Gesamtreaktion wird also folgendermaßen formuliert



Aufgrund der kurzen Dauer der Messungen können aus diesen Experimenten keine direkt auf die PEMFC übertragbaren Schlüsse gezogen werden, da sich zum einen die Elektrode nach 5 min Polarisierung noch nicht im stationären Vergiftungszustand befindet, zum anderen keine Langzeiteffekte wie Katalysatoralterung etc. erfaßt wurden.

Lasch et al. untersuchten nach der Adams-Methode hergestellte, ungeträgerte Katalysatoren an Glaskohlenstoffelektroden bei 25°C [116]. Für einen ternären Pt/Ru/Mo-Katalysator der molaren Zusammensetzung Pt/Ru/Mo 56/36/8 wurde eine im Vergleich mit einem Pt/Ru-Katalysator deutlich erhöhte Aktivität gefunden. Allerdings ist die Nanomorphologie dieser Katalysatoren nicht geklärt, so daß nicht bekannt ist, ob die beobachtete Aktivitätserhöhung auf eine Cokatalyse durch

Molybdän zurückzuführen ist oder ob die Molybdänzugabe bei der Katalysatorsynthese zu einer veränderten Nanomorphologie der Katalysatoren und damit einhergehend unterschiedlichen Aktivität führt.

#### 2.2.6.4.5. Cokatalyse durch Vanadium

Zur cokatalytischen Aktivität von Vanadium sind keine Untersuchungen bekannt. Lasch et al. [116] untersuchten nach der Adams-Methode hergestellte, ungeträgerte Katalysatoren auf ihre Aktivität für die anodische Methanoloxidation an Glaskohlenstoffelektroden bei 25°C. Für einen ternären Pt/Ru/V-Katalysator der Zusammensetzung Pt/Ru/V von 52/40/8 wurde eine im Vergleich mit einem Pt/Ru-Katalysator deutlich erhöhte Aktivität gefunden. Allerdings ist die Nanomorphologie dieser Katalysatoren nicht geklärt, so daß nicht bekannt ist, ob die beobachtete Aktivitätserhöhung auf eine Cokatalyse durch Vanadium zurückzuführen ist oder ob die Vanadiumzugabe bei der Katalysatorsynthese zu einer veränderten Morphologie der Katalysatoren und damit einhergehend unterschiedlichen Aktivität führt. Die Bildung einer vanadiumhaltigen metallischen Legierungsphase kann bei dieser Präparationsmethode ausgeschlossen werden, da als Reduktionsmittel Wasserstoff verwendet wird und dieser Vanadium aufgrund der Lage des Standardpotentials, das für die für die Reaktion



bei  $E^0 = -0,253 \text{ V}$  vs. NHE liegt, nicht in der Lage ist, Vanadium zum Element zu reduzieren.

#### 2.2.6.4.6. Cokatalyse durch Osmium

Die cokatalytische Aktivität von Osmium für die anodische Methanoloxidation an Platin ist seit relativ langer Zeit bekannt und kann als gesichert angesehen werden [117], [58], [118], [119], [120], wohingegen über die cokatalytische Aktivität für die CO-Oxidation an Platin nichts bekannt ist. Auf dieses Element soll jedoch im Folgenden nicht weiter eingegangen werden, da seine hohe Toxizität die Verwendung osmiumhaltiger Katalysatoren in Brennstoffzellen nicht sinnvoll

erscheinen läßt, zumal Platin/Osmium-Katalysatoren keine signifikant höhere Aktivität als Platin/Ruthenium-Katalysatoren besitzen.

#### 2.2.6.4.7. Cokatalyse durch Nickel

Das System Pt/Ni wurde 1965 von Niedrach et al. für die anodische Oxidation von  $H_2/CO$ -Mischungen untersucht, wobei die Katalysatoren nach der Adams-Methode hergestellt und mit Teflon<sup>®</sup>-Emulsion zu Elektroden verpreßt wurden [121]. Der Betrieb dieser Elektroden erfolgte bei 100°C in 85%  $H_3PO_4$  als Elektrolyten und mit  $H_2$ , der zwischen 2 und 10% CO enthielt. Dabei wurde unter diesen Bedingungen für einen Pt/Ni-Katalysator eine höhere Aktivität als für gleich hergestellte Platin- und Platin-Ruthenium-Katalysatoren festgestellt. Innerhalb des Betriebszeitraums von 3 Stunden wurden am Pt/Ni-Katalysator keine Korrosion festgestellt.

Auch Watanabe et al. fanden für massive Pt/Ni-Legierungselektroden eine deutlich höhere Aktivität für die Oxidation von  $H_2/100$  ppm CO als für eine reine Platinelektrode. Da die Oberfläche dieser Legierungselektroden – wie auch aus der Literatur bekannt [122], [123] – aufgrund einer Anreicherung des Platins an der Oberfläche aus reinem Platin bestand, wurde ein elektronischer Effekt für die veränderten Eigenschaften verantwortlich gemacht [124]. Zur Aktivität von Pt/Ni-Katalysatoren für die anodische Methanoxidation liegen bisher keine Angaben vor.

#### 2.2.6.4.8. Cokatalyse durch Palladium

Erste Untersuchungen zur cokatalytischen Aktivität von Palladium für die anodische Methanoxidation an Platin stammen von Binder et al. [117], die nach der Raney-Methode binäre Edelmetalllegierungen herstellten, in einem Goldgerüst zu Elektroden verpreßten und bei 25°C in 2,25 M  $H_2SO_4$  / 2 M Methanol als Elektrolyt stationär betrieben. Für eine Pt/Pd-Elektrode wurde eine im Vergleich zu einer reinen Platinelektrode deutlich erniedrigte Aktivität gefunden.

Hamnett et al. [118] stellten durch Imprägnierung eines Rußträgers mit einer wäßrigen Lösung der entsprechenden Metallsalze und anschließende Reduktion mit Formaldehyd geträgerte Pt/Pd-Katalysatoren her. Diese wurden mit PTFE-Emulsion zu Elektroden verpreßt und in 2,5 M  $H_2SO_4$  / 1M Methanol bei 60°C in Kurzzeitmessungen elektrochemisch charakterisiert. Auch in dieser Untersuchung

wurde für den Pt/Pd-Katalysator eine im Vergleich zu Platin deutlich erniedrigte Aktivität gefunden.

#### 2.2.6.4.9. Cokatalyse durch Macrocyclische Übergangsmetallkomplexe

Im Gegensatz zu den Untersuchungen macrocyclischer Komplexe als Katalysatoren für die kathodische Sauerstoffreduktion wurden derartige Komplexe als Elektrokatalysatoren für anodische Reaktionen bislang kaum untersucht.

Jahnke et al. untersuchten die Aktivität verschiedener macrocyclischer Übergangsmetallkomplexe in saurer Lösung, fanden jedoch lediglich für einen Cobalttetraazaannulen-Komplex eine Aktivität für die anodische Oxidation von Ameisensäure, Oxalsäure und Hydrazin sowie in geringem Maße auch für die Oxidation von CO und Formaldehyd [23].

Van Baar et al. [31], [125] fanden für kohlegeträgerte Rhodium- und Iridiumporphyrine hohe Aktivitäten für die elektrochemische Oxidation von CO, wobei in beiden Fällen eine Pyrolyse der Komplexe bei 700°C in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre zu einer starken Aktivitätserhöhung führte. Bei Potentialen, die negativer als +250 mV vs. NHE waren, wurden für diese Komplexe massenspezifische Stromdichten von mehreren mA (mg<sub>Metall</sub>)<sup>-1</sup> gemessen, wobei der iridiumhaltige Komplex nach der Temperaturbehandlung eine höhere Aktivität besaß als der Rhodiumkomplex. Es wurde für den Iridiumkomplex nachgewiesen und für den Rhodiumkomplex vermutet, daß sich die Metalle nach der Pyrolyse in ionischer Form auf der Trägeroberfläche befinden. Weiterhin wird angenommen, daß die Metallionen durch Reste der macrocyclischen Liganden, die ihrerseits als Folge der Pyrolyse an den Kohleträger gebunden sind, dort fixiert sind [22]. Für die Oxidation von CO an Rh- und Ir-Porphyrinen wird postuliert, daß Me<sup>+I</sup>/Me<sup>+III</sup> - Redoxpaare für die katalytische Aktivität für die CO-Oxidation verantwortlich sind.

Sarangapani et al. [126] untersuchten verschiedene macrocyclische Metallkomplexe als Cokatalysatoren für die anodische Methanoloxidation. In Messungen in Halb- und Einzelzellen wurden cokatalytische Aktivitäten für einige Systeme gefunden, wobei nicht näher erläutert wird, um welche Systeme es sich dabei handelte. Es wurde eine starke Abhängigkeit der cokatalytischen Aktivität sowohl vom Zentralion als auch vom Liganden festgestellt, wobei im besten Fall eine Erhöhung der Zellspannung

einer Einzelzelle um 100 mV bei einer Stromdichte von 100 mA cm<sup>-2</sup> gefunden wurde.

Bett et al. [127]. untersuchten Phthalocyaninkomplexe der Metalle Eisen, Cobalt, Nickel und Zinn sowie Rutheniumtetramethylcyclam als Cokatalysatoren für die anodische Methanoloxidation an Platin. In dieser Untersuchung wurde lediglich für Zinnphthalocyanin eine cokatalytische Aktivität festgestellt, jedoch war die Aktivität des Pt/SnPC-Katalysators deutlich geringer als die eines Pt/Ru-Katalysators. zur Meßmethode wurden keine genauen Angaben gemacht, so daß der Vergleich dieser Messungen mit anderen Daten schwierig ist.

### **2.3. Polymerelektrolyten für Membranbrennstoffzellen**

Der allgemein übliche Polymerelektrolyt für Membranbrennstoffzellen ist nach wie vor Nafion<sup>®</sup>, welches für die Chloralkalielektrolyse nach dem Membranverfahren entwickelt und von DuPont hergestellt und vertrieben wird. Die Struktur des Nafions besteht aus einem perfluorierten Kohlenwasserstoffgrundgerüst, an welchem über bewegliche Sauerstoffbrücken perfluorierte Seitenketten gebunden sind, die an ihrem Ende Sulfonsäuregruppen tragen. Ein Ausschnitt aus dieser Struktur ist in Abb. 2.3 schematisch dargestellt.

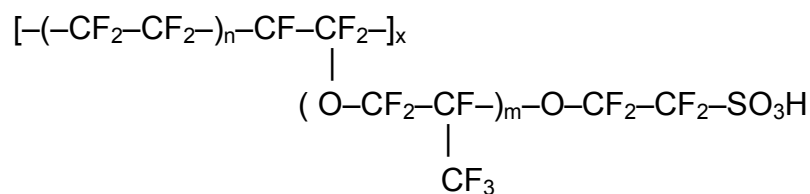


Abb. 2.3: Strukturausschnitt aus Nafion<sup>®</sup>

Hierbei kann n Werte von 5 bis 13,5 annehmen, der Zahlenwert für x liegt bei etwa 1000, der Wert für m gewöhnlich bei 1.

Im Kontakt mit flüssigem oder dampfförmigem Wasser kommt es zur Wasseraufnahme und zur Phasentrennung, wobei das hydrophobe, perfluorierte Grundgerüst die Matrix darstellt, in die wasserhaltige Domänen – erzeugt durch die Hydratisierung der Sulfonsäuregruppen – eingebettet sind, wobei die wasserhaltigen Domänen in Form von Kanälen mit einem Durchmesser im Bereich von 1 bis 100 nm



vorliegen [379]. Die Membran ist nur in gequollenem Zustand protonenleitend, wobei ein Maß für die Quellung der relative Wassergehalt  $\lambda$  der Membran ist. Dieser ist gemäß Gl. 2.45 definiert als Quotient aus der Anzahl der Wassermoleküle und der Anzahl der sulfonsauren Gruppen im Elektrolyten. [129]

$$\lambda = \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol } -\text{SO}_3^-} \quad [2.45]$$

Die Protonenleitfähigkeit setzt ab einem  $\lambda$ -Wert von 2 ein [129]. Aus der starken Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit vom relativen Wassergehalt wird geschlossen, daß es sich nicht um einen reinen Migrationsvorgang handelt sondern der Transport teilweise über einen Grotthus-Mechanismus erfolgt [130]. Andererseits schleppen die wandernden Protonen eine Hydrathülle mit, deren mittlere Größe durch den Koeffizient des elektroosmotischen Flusses  $\xi$  gegeben ist, welcher nach Gl. 2.46 definiert ist als die Anzahl der Wassermoleküle, die pro Proton mit transportiert werden [130].

$$\xi = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{H}^+}} \quad [2.46]$$

Für eine vollständig hydratisierte, d.h. im Kontakt mit flüssigem Wasser stehende, Nafion-117-Membran nimmt  $\xi$  Werte zwischen 1 und 3 an [129], [131]. Unter den Betriebsbedingungen der PEMFC ist die Membran wesentlich weniger hydratisiert, der Wert für  $\xi$  liegt unter diesen Bedingungen bei etwa 0,2 [132].

Nafion kann in speziellen Lösungsmitteln, z.B. in Ethanol/Wasser-Gemischen, bei erhöhter Temperatur und unter Druck gelöst werden [133]. Die dabei entstehende Lösung enthält Nafion in Form von Micellen, d.h. die Auflösung erfolgt unter Phaseninversion, wobei die entstehenden Micellen höchstwahrscheinlich einen hydrophoben Kern aus perfluoriertem Kohlenwasserstoff besitzen, der die hydrophilen Sulfonsäuregruppen an der Oberfläche trägt und so in den polaren Solventien löslich wird. Diese micellare Struktur bleibt auch nach dem Verdunsten der Lösungsmittel erhalten, so daß derartig hergestellte Nafionfilme oder -Beschichtungen andere Eigenschaften haben als Nafionmembranen. Sie sind schon bei Raumtemperatur wasserlöslich, des weiteren spröde und brüchig und daher für

die meisten Anwendungen unbrauchbar. Durch eine geeignete Temperaturbehandlung kann die Phaseninversion induziert werden, so daß Filme mit vergleichbaren Eigenschaften wie die kommerzieller Nafionmembranen hergestellt werden können. Dabei muß die Membran allerdings mit hochsiedenden Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Triethylphosphat, Dimethylsulfoxid oder Ethylenglycol gequollen sein [134], [135] [136].

Problematisch ist Nafion als polymerer Elektrolyt schon aufgrund seines bislang sehr hohen Preises von etwa 1000 US-\$/m<sup>2</sup> [7], der zwar mit einer wirklichen Massenfertigung fallen würde, aber aufgrund des aufwendigen Herstellungsverfahrens und des relativ hohen Preises der fluorierten Edukte trotzdem relativ hoch bleiben wird [8]. Weiterhin ist Nafion relativ durchlässig für Sauerstoff und Methanol. Ersteres führt dazu, daß eine Mindestdicke des Elektrolyten nicht unterschritten werden darf, um eine Diffusion von Sauerstoff zur Anode und die damit verbundene Leistungsminderung durch Mischpotentialbildung zu unterbinden. Die Permeabilität der Membran für Methanol macht in Direktmethanolbrennstoffzellen Probleme, da dann Methanol sowohl durch Diffusion als auch durch Migration in der Solvathülle der wandernden Protonen von der Anode zur Kathode gelangt. Das übertretende Methanol wird am Kathodenkatalysator entweder elektrochemisch oder heterogen-katalytisch durch anstehenden Sauerstoff oxidiert. Dies führt dort zu einer Mischpotentialbildung und damit zu einer Herabsetzung der Kathodeneffizienz. Da die Methanoxidação am Kathodenkatalysator zudem keinen nutzbaren Strom liefert, wird auch die Brennstoffausnutzung der Zelle durch den als Methanol Crossover bekannten Methanolübertritt zur Kathode verringert.

Das in der Nafionmembran vorhandene Wasser wird bei Normaldruck bei Temperaturen über 100°C abgegeben, weshalb eine PEMFC mit Nafion als Elektrolyt bei Normaldruck nur bis zu dieser Betriebstemperatur funktionsfähig ist. Da nun insbesondere bei Verwendung von Methanol oder CO-haltigem Wasserstoff ein Arbeiten bei höheren Temperaturen aufgrund der thermischen Aktivierung der Anodenreaktionen zu einer deutlichen Steigerung der Zelleistung führt, wäre ein Elektrolyt, der bis ca. 150°C eine ausreichende Protonenleitfähigkeit aufweist, deutlich im Vorteil gegenüber Nafion.

Bislang sind alternative Elektrolyten mit diesen Eigenschaften jedoch noch nicht bekannt, auch wenn seit einiger Zeit in Industrie und Forschung intensiv an derartigen Polymerelektrolyten gearbeitet wird.

### **3. Aufgabenstellung**

Membranbrennstoffzellen für mobile Anwendungen im KFZ-Bereich können aus logistischen und Kostengründen nicht mit Wasserstoff als Brennstoff betrieben werden. Die alternativen Betriebsformen, indirekte und direkte Methanolbrennstoffzelle, liefern bis dato deutlich geringere Leistungsdichten, was in beiden Fällen auf eine Vergiftung des Anodenkatalysators durch adsorbiertes CO zurückzuführen ist. Die besten Anodenkatalysatoren sind derzeit Pt/Ru-Katalysatoren, doch ist auch deren Aktivität so gering, daß unwirtschaftlich hohe Katalysatorbeladungen auf der Anode erforderlich sind.

Aufbauend auf die Untersuchungen von Fischer [105] und Götz [106] sollen binäre und ternäre Katalysatoren hergestellt und charakterisiert werden. Die Herstellung der polymetallischen, rußgeträgerten Nanopartikel soll nach einer Kolloidmethode durch simultane Reduktion der Metallsalze in organischer Lösung erfolgen.

Es sollen binäre Katalysatoren aus Platin und einem der Cokatalysatoren Sn, Mo, Pd, Ni, V und die ternären Systeme Pt/Ru/Sn, Pt/Ru/Mo und Pt/Ru/W hergestellt werden, wobei beim aktivsten der ternären Systeme eine Optimierung der Stöchiometrie durchgeführt werden soll.

Weiterhin sollen Phthalocyanin- und Porphyrinkomplexe verschiedener Übergangsmetalle auf ihre cokatalytische Aktivität für die anodische  $H_2/CO$ - und Methanoxidation untersucht werden. Die Herstellung dieser Katalysatoren soll durch Imprägnierung eines kommerziell erhältlichen geträgerten Platinkatalysators erfolgen; weiterhin soll an einem repräsentativen System der Einfluß einer Pyrolyse des Komplexes auf die Aktivität des Katalysators untersucht werden.

Unter Verwendung der hergestellten Katalysatoren sollen Membranbrennstoffzellen hergestellt und mit  $H_2/CO$ -Mischungen und Methanol als Brennstoff über mehrere hundert Stunden betrieben werden. Zur Beurteilung der Katalysatoraktivität sollen in beiden Betriebsweisen Stromspannungskurven aufgenommen und mit denen von Zellen mit kommerziellen und selbst hergestellten Pt/Ru-Anodenkatalysatoren als Referenzsystemen verglichen werden.

Weiterhin soll eine Methode zur schnellen elektrochemischen Charakterisierung der verschiedenen Katalysatoren in Halbzellen mit flüssigem Elektrolyten als alternative zu den Zeit- und kostenintensiven Messungen in Einzelzellen aufgebaut werden.

Durch Vergleich dieser Messungen mit den Ergebnissen aus Einzelzelltests soll diese Methode auf ihre Eignung zur Charakterisierung von Elektrokatalysatoren für die anodische Methanoxidation in Membranbrennstoffzellen geprüft werden.

## **4. Methodisches**

### **4.1. Herstellverfahren für Katalysatoren für Membranbrennstoffzellen**

Platin- und Platin/Ruthenium-Katalysatoren für Membranbrennstoffzellen werden nach verschiedenen Verfahren hergestellt, die sich in ihrer Durchführung sowie in der erzielten Partikelgröße und Nanomorphologie der erzeugten Metallpartikel unterscheiden [137], [138], [139], [47] [140].

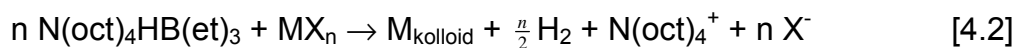
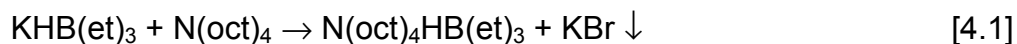
Die dieser Arbeit vorausgehenden Untersuchungen [105], [106] wurden mit Katalysatoren durchgeführt, die durch Imprägnierung eines kommerziell erhältlichen, geträgerten Platinkatalysators mit Salzen der entsprechenden Cokatalysatoren und Reduktion derselben mit Natriumformiat, Trocknung und Temperung hergestellt wurden. Diese Methode führt zu Katalysatoren, die morphologisch nicht optimal sind. Zum einen ist bei unedleren Cokatalysatoren wie Wolfram, Molybdän oder Zinn nicht zu erwarten, daß diese durch Natriumformiat zum Element reduziert werden, zum anderen ist für keinen der Cokatalysatoren sichergestellt, daß dieser sich in unmittelbarer räumlicher Nähe bzw. in direktem Kontakt mit dem Platin befindet, was Voraussetzung für die Cokatalyse ist. Des weiteren führt die Temperaturbehandlung zu einem Wachstum der Platinpartikel und damit zu einer Verringerung der aktiven Platinoberfläche, von der die Katalysatoraktivität abhängt.

Um diese Unsicherheiten auszuschließen wurde zur Herstellung der Katalysatoren eine den Anforderungen entsprechende Synthesemethode, eine von Bönemann et al. entwickelte Kolloidsynthese, verwendet; auf andere Präparationsmethoden soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Bei der Kolloidsynthese nach Bönemann wird wie folgt vorgegangen [141]:

Die entsprechenden Metallsalze - es werden normalerweise Halogenide und Pseudohalogenide verwendet - werden in wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und mit Tetraoctylammoniumtriethylborhydrid, welches zuvor aus

Tetraoctylammoniumbromid und Kaliumtriethylborhydrid gemäß Gl. 4.1 hergestellt wird, gemäß Gl 4.2 umgesetzt.



Das in Reaktion 4.1 gebildete KBr fällt aus und wird durch Filtration abgetrennt. Die im Lauf der Reduktion freiwerdenden  $\text{N(oct)}_4^+$ -Ionen adsorbieren an der generierten Metalloberfläche und wirken dort als Schutzkolloid, d.h. sie verhindern ein weiteres Partikelwachstum und führen zu einer guten Löslichkeit der Metallpartikel in unpolaren Lösungsmitteln, so daß kolloidale Lösungen mit einem Metallgehalt von bis zu  $1 \text{ g l}^{-1}$  erzeugt werden können. Besondere Vorteile dieser Methode sind die kleinen erreichbaren Partikelgrößen, die Möglichkeit der Synthese von Nanolegierungen [142], [302], sowie die Löslichkeit der Partikel in einigen organischen Lösungsmitteln, so daß durch Adsorption der Kolloide auf einem Träger leicht geträgerte Katalysatoren hergestellt werden können. Die Modellvorstellung für die stabilisierten Kolloidpartikel ist in Abb. 4.1 dargestellt.

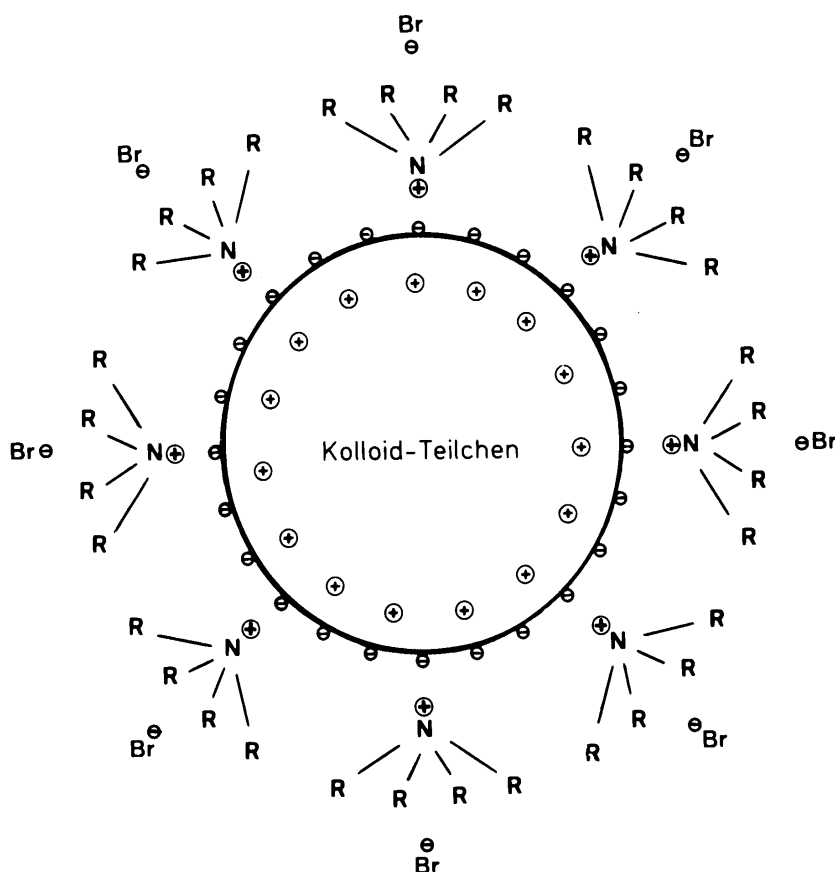


Abb. 4.1: Modellvorstellung der tensidstabilisierten Metallkolloide nach Bönemann et al. [143].

Die Methode ist aufgrund des verwendeten Reduktionsmittels für fast alle Metalle anwendbar. Das Standardpotential der Reaktion



wurde in THF zu -0,77 V vs. NHE bestimmt, was in Wasser einem Redoxpotential von -0,62 V vs. NHE entspricht [141]. Wie aus Tab. 4.1, in der die Standardpotentiale von relevanten Redoxreaktionen der als Cokatalysatoren verwendeten Elemente aufgelistet sind, ersichtlich ist, sollten neben den Edelmetallen Pt, Ru und Pd auch die Elemente Nickel, Molybdän, Wolfram, Vanadium und Zinn von diesem Reduktionsmittel zum Element reduziert werden.

Reaktion	Standardpotential $E^0$ [mV vs. NHE]
$V(HO)_4^- + 4 H^+ + 5 e^- \rightleftharpoons V + 4 H_2O$	- 253
$Ni^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Ni$	- 250
$Sn^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Sn$	- 140
$WO_3 + 6H^+ + 6 e^- \rightleftharpoons W + 3 H_2O$	- 90 V
$H_2MoO_4 (aq) + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Mo + 4 H_2O$	0
$Sn^{4+} + 2 e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+ 150
$RuO_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons Ru + 2 H_2O$	+ 790
$Pt(OH)_2 + 2 H^+ \rightleftharpoons Pt + 2 H_2O$	+ 980
$Pd^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Pd$	+ 987

Tab. 4.1: Standardpotentiale von Redoxreaktionen verschiedener Übergangsmetalle in saurer Lösung [46].

Trotz der Lage der Redoxpotentiale wurden Schwierigkeiten bei der Reduktion von Elementen der VI. Nebengruppe zum nullwertigen Zustand berichtet [142]. Da jedoch eher die feine Verteilung bzw. die Präsenz aller Elemente in einem Partikel wichtig ist als die Reduktion zum nullwertigen Zustand - bei Luftkontakt bzw. im Betrieb der Zelle würden diese Elemente ohnehin wieder oxidiert - erscheint die Methode trotzdem auch für polymetallische Katalysatoren, die diese Elemente enthalten, geeignet, sofern eine in THF lösliche Verbindung als Edukt verwendet wird und die reduzierte Species darin schwerlöslich ist.

## **4.2. Anmerkungen zur morphologischen Charakterisierung der Elektrokatalysatoren**

Zur morphologischen Charakterisierung von rußgeträgerten, nanodispersen, metallischen Katalysatoren, wie sie in Membranbrennstoffzellen eingesetzt werden, werden eine Reihe morphologischer Charakterisierungsmethoden herangezogen, von denen die wichtigsten im folgenden kurz im Hinblick auf ihre Aussagekraft für diese Systeme diskutiert werden sollen.

#### **4.2.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)**

Die Röntgendiffraktometrie (engl. **X-Ray Diffraction**, kurz XRD) kann einerseits unter Verwendung der Scherrer-Formel Aussagen zur mittleren Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung liefern, andererseits wird aus der Lage der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen häufig Information über das Vorliegen von Nanolegierungen gewonnen. Problematisch bei der Verwendung der XRD für PEM-Katalysatoren ist die Tatsache, daß die Breite der Reflexe mit sinkender Partikelgröße zunimmt und daher nur Partikel mit einem Durchmesser von mehr als 2 bis 3 nm sinnvoll charakterisiert werden können. Weiterhin können nur kristalline Phasen erfaßt werden, d.h. vorhandene amorphe Phasen bleiben in der XRD unentdeckt.

#### **4.2.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Die Transmissionselektronenmikroskopie liefert Informationen über die Größe, Größenverteilung und Kristallinität der Nanopartikel sowie über die räumliche Verteilung der Partikel auf dem Rußträger. Weiterhin können mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (**High Resolution TEM**, kurz HRTEM) die Gitterkonstanten der Partikel bestimmt und hierdurch eine Legierungsbildung überprüft werden. Für Partikel von ca. 1 bis 5 nm Größe ist die Transmissionselektronenmikroskopie nahezu unentbehrlich, da die Partikelgröße bzw. damit zusammenhängend die spezifische Metalloberfläche bei der Beurteilung der katalytischen Aktivität eines Systems von essentieller Bedeutung ist.

#### **4.2.3. Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX)**

Die Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (**Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis**, kurz EDX) liefert als Fingerprintmethode quantitative Information über die im Katalysator vorhandenen Elemente. Ausgeführt als nano-EDX kann die elementare Zusammensetzung einzelner Nanopartikel bestimmt werden. Dies ist eine sehr wichtige Option, um die tatsächliche Stöchiometrie einzelner Nanopartikel und damit die Zusammensetzung der katalytisch aktiven



Phase zu bestimmen, die nicht unbedingt mit der nominellen Zusammensetzung des Katalysators bzw. dem der bei der Präparation eingesetzten Eduktverhältnis übereinstimmt.

#### **4.2.4. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)**

Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (**X-Ray Photoelectron Spectroscopy**, kurz **XPS**) lassen sich vorwiegend die Oxidationszustände der im Katalysator vorhandenen Elemente bestimmen, wobei diese Methode nur die Oberfläche, d.h. die oberste Lage von wenigen Å Dicke erfaßt. Als UHV-Methode können mit XPS die Oxidationszustände der Katalysatoren vor und nach deren Einsatz in der Zelle bestimmt werden, so daß hieraus Informationen über die Leistungsfähigkeit der verwendeten Präparationsmethode insbesondere bei Katalysatoren, die relativ unedle Elemente enthalten, gewonnen werden können. Weiterhin könnten durch Vermessung der Katalysatoren vor und nach deren Betrieb in der Zelle Aussagen über die Veränderung der Katalysatoren im Zellbetrieb gemacht werden, wobei wiederum nicht ausgeschlossen werden kann, daß während der Trocknung des Katalysators und des Transfers ins UHV Veränderungen in der Wertigkeit der Elemente auftreten.

#### **4.2.5. Röntgenabsorptionsmethoden (XAS)**

Röntgenabsorptionsmethoden (**X-Ray Absorption Spectroscopy**, kurz **XAS**), zu denen EXAFS und XANES gehören, werden bisweilen zur Charakterisierung von PEM-Katalysatoren herangezogen. Unabhängig von Kristallinität und Ausdehnung der Phasen kann mit diesen Methoden die unmittelbare chemische Umgebung von Atomen erfaßt werden, woraus Informationen über räumliche Verteilung der einzelnen Elemente im atomaren Maßstab gewonnen werden können.

### 4.3. Anmerkungen zu den Messungen in Einzelzellen

Die Aktivität der Katalysatoren wird über die Lage der Stromspannungskurve der Zellen bewertet. Diese setzt sich, wie in Abb. 4.2 allgemein dargestellt, aus den Stromdichte / Potential-Kurven von Anode und Kathode zusammen.

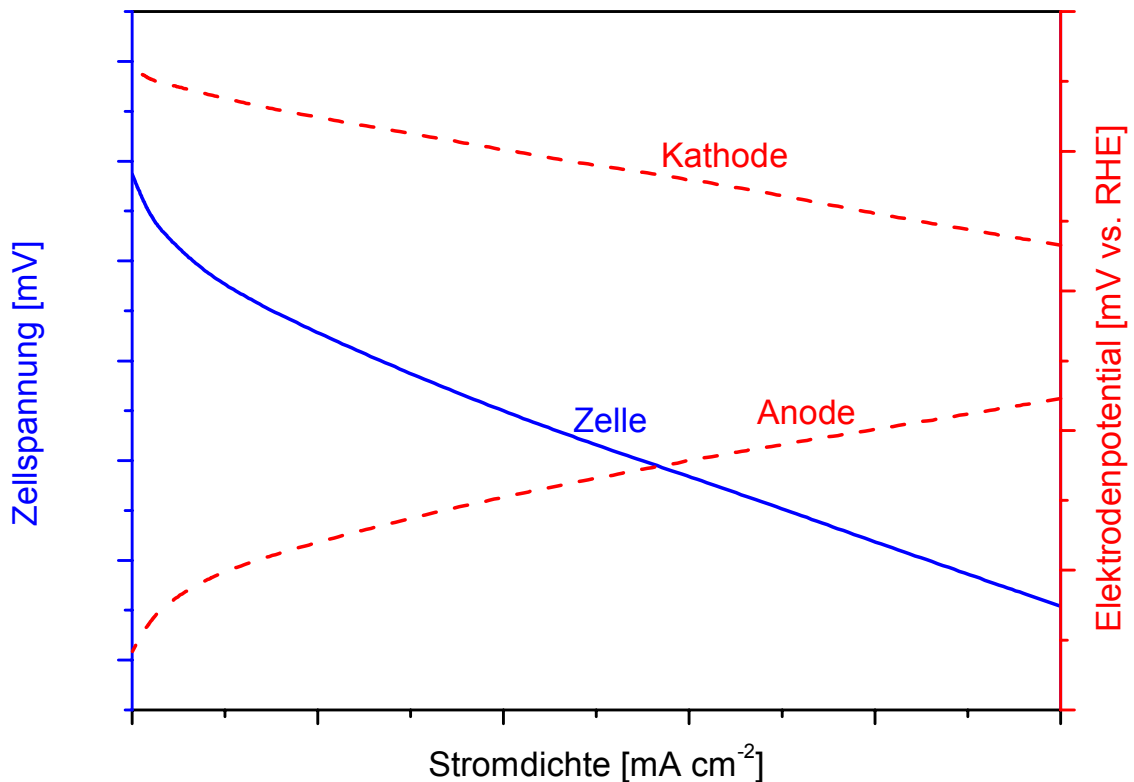


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Stromdichte/Potential bzw. Stromdichte/Zellspannungskurve einer Membranbrennstoffzelle.

In Abb. 4.2 sind schematisch die Stromdichte/Potentialkurven von Kathode und Anode dargestellt, wobei die Differenz von Kathoden- und Anodenpotential bei einer bestimmten Stromdichte die Zellspannung bei dieser Stromdichte ist, die extern gemessen werden kann. Die Auftragung der Zellspannung gegen die Stromdichte der Zelle wird als Stromspannungskurve bezeichnet und ist in Abb. 4.2 als blaue Kurve dargestellt. Mittels einer in die Zelle eingebrachten Referenzelektrode wäre es prinzipiell möglich, die Elektrodenpotentiale separat zu messen, doch sind die bisher hierzu verwendeten Systeme insbesondere im Methanolbetrieb relativ unzuverlässig. Da zudem bei einer identischen Kathodenstruktur und Verwendung verschiedener

Anodenkatalysatoren aus der Lage der Stromspannungskurve der Zelle die Aktivität des jeweiligen Anodenkatalysators abgeleitet werden kann, wird bei den hier behandelten Untersuchungen wie auch vielfach in der Literatur auf die Verwendung einer Referenzelektrode verzichtet.

Für den H<sub>2</sub>/CO-Betrieb wird die Stromdichte bei einer Zellspannung von 600 mV zur Beurteilung verwendet, da dies ein im Hinblick auf praktische Anwendungen der Membranbrennstoffzelle realistischer Wert ist.

Im Direktmethanolbetrieb wird die Stromdichte bei einer Zellspannung von 400 mV als Kriterium verwendet, da aufgrund der geringen Edelmetallbeladung der Elektroden bei höheren Zellspannungen die Stromdichten zu gering sind, um eine sinnvolle Bewertung der Katalysatoraktivität zu erlauben. Bei den Katalysatoren Pt/V, Pt/Pd und Pt/Sn, die sehr wenig aktiv für die anodische Methanoxidation sind, werden, um einen Vergleich zu ermöglichen, die Stromdichten bei 300 mV Zellspannung herangezogen. Die Angabe der Stromdichten  $i$  erfolgt wie allgemein üblich auf die Elektrodenfläche bezogen in mA cm<sup>-2</sup>; ergänzend hierzu sind die auf die Edelmetallmasse des Anodenkatalysators bezogenen Werte  $i_M$  in mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup> angegeben, die sich über die Edelmetallbeladung der Elektroden, die in allen Fällen 0,4 mg cm<sup>-2</sup> beträgt, nach Gl. 4.3 berechnen lässt.

$$i_M [\text{mA mg}_{\text{Edelmetall}}^{-1}] = i [\text{mA cm}^{-2}] / 0,4 \text{ mg cm}^{-2} \quad [4.3]$$

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Messungen werden wiederholt MEAs mit dem selben Katalysator hergestellt und vermessen, wobei im Betrieb mit H<sub>2</sub>/150 ppm CO Abweichungen von ± 4 % der Stromdichte bei 600 mV gemessen werden.

Im Methanolbetrieb beträgt die Abweichung ± 5% der Stromdichte bei 400 mV.

Als größte Fehlerquelle werden durch das Herstellverfahren bedingte Schwankungen der Edelmetallbeladung der Elektroden vermutet.

#### **4.4. Anmerkungen zu den Messungen an Glaskohlenstoffelektroden**

Die Herstellung der katalysatorbeschichteten Glaskohlenstoffelektroden erfolgt wie in Kap. 6.2.1.1. beschrieben entsprechend der Methode von Gloaguen et al. [76], [144], durch Aufbringen einer Suspension, die neben Lösungsmitteln den Elektrokatalysator

und gelöstes Nafion enthält, auf die Stirnseite der zylindrischen Glaskohlenstoffelektrode. Die Nafionmenge wird so gewählt, daß einerseits eine ausreichende Fixierung des Katalysators auf der Elektrode gewährleistet ist, andererseits eine Stofftransporthemmung aufgrund eines zu dicken Nafionfilms vermieden wird.

Die Schichtdicke  $d$  des aufgetragenen Nafionfilms im gequollenen Zustand kann aus der Menge Nafionlösung ( $6,7 \mu\text{l}$  einer 1 Gew.-%igen Nafionlösung, entsprechend  $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ g}$  Nafion mit  $\rho_{\text{Nafionlösung}} = 0,90 \text{ g cm}^{-3}$ ), der Dichte  $\rho_{\text{Nafion}}$  des gequollenen Nafions, die  $1,58 \text{ g cm}^{-3}$  beträgt [145], und der Elektrodenfläche  $A$  von  $0,385 \text{ cm}^2$  nach Gl. 4.4 berechnet werden.

$$d = \frac{c_{\text{Nafionlösung}} [\text{gew.}\%] \times V_{\text{Nafionlösung}} \times \rho_{\text{Nafionlösung}}}{A \times \rho_{\text{Nafion}}} \quad [4.4]$$

Mit einer Dichte der Nafionlösung von 1 ergibt sich eine Dicke  $d$  des Films von  $1,2 \mu\text{m}$ . Mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  von Methanol in Nafion, der bei  $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  liegt [146], kann nach dem ersten Fick'schen Gesetz Gl. 4.5 die stofftransportlimitierte Grenzstromdichte des Stoffstroms  $j_{\text{lim}}$  berechnet werden.

$$j_{\text{lim}} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad [4.5]$$

Damit ergibt sich bei einer Methanolkonzentration von  $1 \text{ mol l}^{-1}$  im Elektrolyten unter Annahme einer Methanolkonzentration von  $0,9 \text{ mol l}^{-1}$  an der Elektrodenoberfläche und einer Nafionfilmdicke von  $1,2 \mu\text{m}$  eine Stromdichte  $j_{\text{lim}}$  von  $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , was bei einer Elektrodenfläche  $A$  von  $0,385 \text{ cm}^2$  einem Stoffstrom  $J_{\text{lim}}$  von  $1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$  entspricht. Der zugehörige elektrische Strom kann mit dem Faradayschen Gesetz Gl. 4.6 berechnet werden.

$$I_{\text{lim}} = \nu F J_{\text{lim}} \quad [4.6]$$

Mit  $F = 96485 \text{ As mol}^{-1}$  und  $\nu = 6$  für die Methanoloxydation ergibt sich ein Diffusionsgrenzstrom  $I_{\text{lim}}$  von  $8,16 \text{ A}$ . Dieser Diffusionsgrenzstrom liegt um etwa drei Größenordnungen über den an diesen Elektroden gemessenen Strömen, so daß bei

der Methanoxidation an derartigen Elektroden die Stofftransporthemmung durch den Nafionfilm vernachlässigt werden kann.

Als Referenzelektrode wird bei den Messungen in Halbzellen eine selbst hergestellte dynamische Wasserstoffelektrode (DHE) im selben Elektrolyten - 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 1M Methanol - verwendet, da deren Potential im Gegensatz zur Normalwasserstoffelektrode durch Methanol nicht beeinflusst wird [147]. Die Lage des Potentials dieser Referenz in V vs. NHE lässt sich nach Gl. 2.54 berechnen

$$E_0^{(\text{H}_2/\text{H}^+)} = E_{00}^{(\text{H}_2/\text{H}^+)} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad [4.7]$$

und liegt mit  $E_{00}^{(\text{H}_2/\text{H}^+)} = 0,000\text{V}$  vs. NHE,  $R = 8,314 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $F = 96485 \text{ As mol}^{-1}$  und  $T = 343 \text{ K}$  in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei +0,0205 V vs. NHE.

Die auf die DHE bezogenen Potentialwerte lassen sich durch Subtraktion dieses Wertes auf die Normalwasserstoffelektrode NHE beziehen.

Bei den potentiostatischen Messungen in Halbzellen kommt es zu einer reproduzierbaren, irreversiblen Desaktivierung der Elektroden, wie sie in Abb. 2.6 für eine mit Pt/Ru-Katalysator beschichtete Elektrode als Strom/Zeit-Kurve bei einem Potential von 450 mV vs. DHE dargestellt ist.

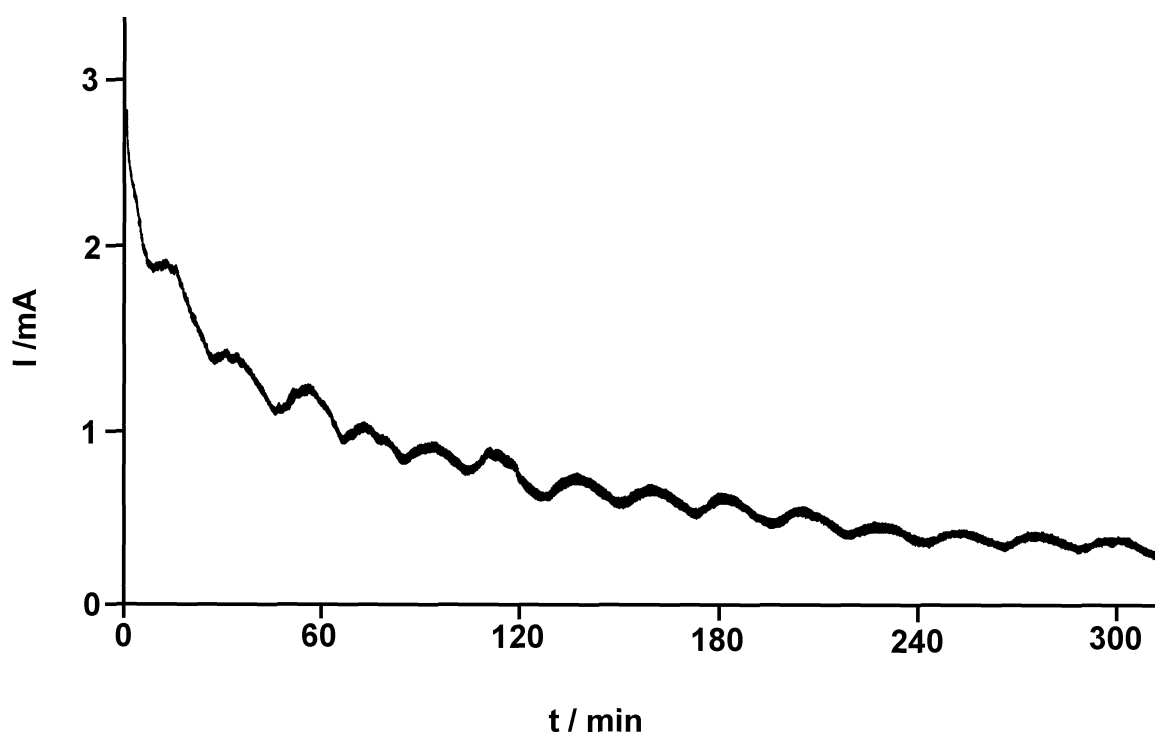


Abb. 4.3: Strom/Zeit-Kurve einer Pt/Ru-beschichteten Glaskohlenstoffelektrode bei einem Potential von 450 mV vs. DHE und einer Temperatur von 70°C in 1M Methanol/1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Edelmetallbeladung beträgt 13 µg (34 µg cm<sup>-2</sup>).

Nach wenigen Stunden kommt es zu einem vollständigen Erliegen des Stroms. Die Desaktivierung der Elektroden ist irreversibel, d.h. sie kann nicht durch das Einbringen der Elektrode in methanolfreien Elektrolyten oder anodisches Polarisieren rückgängig gemacht werden. Dieses Verhalten wurde von Schmidt et al. bei ähnlich hergestellten Elektroden in methanolhaltigem Elektrolyt beobachtet, wobei diese Autoren die Desaktivierung der Elektroden auf deren Selbstvergiftung bei der anodischen Methanolveroxydation zurückführen [77]. Eine derartige irreversible Vergiftung ist jedoch von Untersuchungen an massiven Pt bzw. Pt/Ru-Elektroden nicht bekannt. Da die postulierte Vergiftung durch ein CO-Adsorbat auf der Edelmetalloberfläche verursacht würde, müßte es zudem möglich sein, dieses durch Polarisieren der Elektrode auf Potentiale oberhalb von +500 bis +600 mV vs. NHE anodisch zu oxidieren und so eine unvergiftete Katalysatoroberfläche bereitzustellen, an der die Methanolveroxydation von neuem einsetzen könnte.

Da dies nicht der Fall ist, kann nicht ohne weiteres von einer derartigen Vergiftung des Elektrokatalysators als Grund für die Desaktivierung der Elektroden ausgegangen werden.

Eine alternative Erklärungsmöglichkeit wäre ein starkes Quellen des in der Katalysatorschicht vorhandenen Ionomers im methanolhaltigen Elektrolyten, welches zu einem Abriß des elektronischen Kontakts zwischen Elektrode und Elektrokatalysator führen und so das Erliegen des Stroms verursachen könnte. Da nach dem Vermessen derartiger Elektroden im methanolhaltigen Elektrolyten keine aussagekräftige Cyclovoltammetrie mehr durchführbar ist, kann diese Erklärung jedoch nicht bewiesen werden.

Aufgrund der Desaktivierung der Elektroden waren potentiostatischen Langzeitmessungen nicht möglich, weshalb auf die für analoge Untersuchungen in der Literatur verwendete quasipotentiostatische Meßmethode zurückgegriffen wurde [76], [77], vgl. Kap. 6.2.3.1.

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Messungen werden wiederholt Elektroden mit dem selben Katalysator hergestellt und vermessen, wobei mit der quasistationären Meßmethode Abweichungen von  $\pm 4\%$  der Stromstärke bei einem Potential von 500 mV vs. DHE gefunden werden. Diese sind deutlich geringer als die Differenz der Stromstärken von Elektroden mit Katalysatoren von merklich unterschiedlicher Aktivität.

#### **4.5. Anmerkungen zur Auswahl der Cokatalysatoren**

Durch einen Vergleich der Redoxpotentiale aus Tab. 2.2 mit den in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen zur Cokatalyse der anodischen CO- und Methanoloxidation zeigt sich, daß die Elemente Ru und Os, die zu den aktivsten Cokatalysatoren für die Methanoloxidation gehören, Redoxübergänge im Bereich zwischen 0,45 und 0,85 V vs. NHE aufweisen. Beim Ruthenium wurden an Pt/Ru-Legierungselektroden und in nanodispersen Elektrokatalysatoren  $\text{Ru}^{4+}$  nachgewiesen, so daß wahrscheinlich der Übergang  $\text{Ru}/\text{Ru}^{4+}$  mit einem Standardpotential von +0,79 V vs. NHE für die cokatalytische Aktivität verantwortlich ist. Im Falle des Wolframs, welches ebenfalls eine cokatalytische Aktivität für beide Reaktionen aufweist, ist die Zuordnung des entsprechenden Redoxprozesses

schwieriger, obwohl der  $W^{5+}/W^{6+}$  - Übergang mit einem Standardpotential von +0,26 V vs. NHE in einem für die PEM-Anode relevanten Potentialbereich abläuft und daher am ehesten als Ursache für die cokatalytische Aktivität in Betracht kommt. Auch die Elemente Sn und Mo, für die eine cokatalytische Aktivität für die anodische Oxidation von CO, nicht jedoch für Methanol als gesichert angesehen werden kann, weisen im relevanten Potentialbereich Redoxübergänge auf und sind daher als vielversprechende Systeme zu bewerten.

Demgegenüber weisen die Elemente Vanadium und Nickel lediglich Redoxreaktionen mit Gleichgewichtspotentialen negativ zum Gleichgewichtspotential der CO- bzw. Methanoxidation auf. Bei diesen Systemen könnte daher das Problem darin liegen, daß die Metall-Sauerstoffbindung so stark ist, daß kein Sauerstoff für die Oxidation von  $CO_{ads}$  bereitgestellt werden kann.

Bei der Betrachtung der obigen Ausführungen muß bedacht werden, daß abgesehen von der Thermodynamik die Kinetik der Bildung sauerstoffhaltiger Species auf der Metalloberfläche schnell genug sein muß, um die durch Reaktion mit  $CO_{ads}$  verbrauchten sauerstoffhaltigen Species rasch genug nachzubilden.

Weiterhin ist zu bedenken, daß u.A. auch die Elemente Cu, Rh, Pb, Hg, Bi, Ag, Re, Ir, U und Fe, für die keine cokatalytische Aktivität bekannt ist, im relevanten Potentialbereich Redoxübergänge aufweisen; offenbar ist die Lage der Redoxpotentiale eine für die cokatalytischen Aktivität kritische Größe, wobei weitere Parameter wie beispielsweise die Kinetik der Oberflächenoxidation des Metalls ebenfalls eine wichtige Rolle spielen.

Ungeklärt ist weiterhin die optimale Morphologie solcher polymetallischer Katalysatoren, d.h. es ist nicht bekannt, inwieweit das Vorliegen einer Legierung als Platin und Cokatalysator notwendig ist oder ob die räumliche Nähe von Platin und Cokatalysator im Nanometerbereich ausreichend ist.

Im Gegensatz zur Auswahl der metallischen Cokatalysatoren erfolgte die Auswahl der als Cokatalysatoren verwendeten Phthalocyaninkomplexe eher nach praktischen Gesichtspunkten wie Verfügbarkeit und Löslichkeit des Komplexes, da deren Aktivität für anodische Prozesse weitgehend unbekannt ist. Rhodiumtetraphenylporphin wurde aufgrund seiner aus der Literatur bekannten katalytischen Aktivität für die anodische CO-Oxidation ausgewählt. Eine noch höhere Aktivität für diese Reaktion



---

wird für das Iridiumtetraphenylporphin berichtet, doch gelang es nicht, diesen Komplex nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren herzustellen.